31

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 0	5 JUL 2001
WIPO	PCT

出願人又は代理人 の書類記号 558070	今後の手続きについて		報告の送付通知(検 16)を参照するこ			
国際出願番号 PCT/JP00/04803	国際出願日 (日.月.年) 17.	07. 00	優先日 (日.月.年)	21. 07. 99		
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷	C08F210/00, C08L23/0), C08J5/18, B32B27	/00			
出願人(氏名又は名称)	住友化学工業株式会社	£				
1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。 2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。 □ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)						
国際予備審査の請求書を受理した日 15.01.01		国際予備審査報告を	と作成した日 25.06.01			

		•
		•

国際予備審查報告

国際出願番号 PCT/JP00/04803

I.	E	国際予備審査執	设告の基礎				
1.	ŗ		に提出された差し替え用紙は、		れた。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に おいて「出願時」とし、本報告書には添付しない。		
	X	出願時の国際	奈出願書類				
		明細書 明細書 明細書	第 第 第	- ページ、 - ページ、 - ページ、 -	出顧時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの		
		請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲	第	_項、 項、 項、 項、	出願時に提出されたもの PCT19条の規定に基づき補正されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの		
		図面 図面 図面	第 第 第	_ページ/図、 _ページ/図、 _ページ/図、 _ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの		
		明細書の配列	表の部分 第 表の部分 第 表の部分 第	_ページ、 _ページ、 _ページ、 _	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 		
2.	ا	上記の出願書類	質の言語は、下記に示す場合を	除くほか、この	の国際出願の言語である。		
	٤	上記の書類は、	下記の言語である	語であ	ა .		
	[[]	PCT規	のために提出されたPCT規具 則48.3(b)にいう国際公開の言 審査のために提出されたPC^	- E-			
3.	3	この国際出願は	t、ヌクレオチド又はアミノ酸	配列を含んで	おり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。		
	□ この国際出願に含まれる書面による配列表 □ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表 □ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表 □ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表 □ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった □ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。						
4.		明細書	記の書類が削除された。 第 第 図面の第	_	ジ/図		
5.		れるので、そ		して作成した。	が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認めら (PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上 告に添付する。)		

				•
			*	J
				•
		<i>d</i>		

国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04803

面. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成									
1. 次に関して、当該請求の範囲に記載されている発明の新規性、進歩性又は産業上の利用可能性につき、次の理由によ 審査しない。									
又 国際出願全体									
計求の範囲									
理由:									
□ この国際出願又は請求の範囲 は、国際予備審査をすることを要しない 次の事項を内容としている(具体的に記載すること)。									
X 明細書、請求の範囲若しくは図面(次に示す部分)又は請求の範囲									
記載が、不明確であるため、見解を示すことができない(具体的に記載すること)。									
明細書の記載をみても、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法全てを特定できない。オレフィン系共重合体の組成は製造条件によって決まるから、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の組成を特定することができない。したがって、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」は不明確。このため、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を構成成分として含む、請求の範囲2,3の「熱可塑性樹脂組成物」、請求の範囲4の「ペレット」、請求の範囲5の「成形体」、請求の範囲6の「シート又はフィルム」、請求の範囲7の「積層体」、請求の範囲8の「基材シート又はフィルム」、請求の範囲9の「粘着シート又はフィルム」も不明確。									
X 全部の請求の範囲又は請求の範囲 裏付けを欠くため、見解を示すことができない。									
□ 請求の範囲 について、国際調査報告が作成されていない。									
2. ヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附属書C(塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のため ガイドライン)に定める基準を満たしていないので、有効な国際予備審査をすることができない。									
□ 審面による配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。									
□ フレキシブルディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。									

			•
			•



VII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲1では、「オレフィン系共重合体」を、性状の評価結果(引張切断時強さ)と評価結果から導き出される各種近似値(式1,式2中の変数)のみで特定している。これに対して明細書では、この「オレフィン系共重合体」の製造方法について「公知のチーグラー・ナッタ法触媒又は公知のシングルサイト触媒(メタロセン系)」と記載し、多数の文献名や製造条件を挙げている(明細書18-53頁,実施例)。

請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」は明細書18-53頁に記載された方法により 製造される全ての重合体を指すものでは無いことは明らかであって、請求の範囲1に 記載された条件を満たすオレフィン系重合体は明細書18-53頁に記載された方法によ り得られる重合体から選択された一部分、すなわち、明細書18-53頁に記載された重 合条件から選択された条件下で製造することによって得られる重合体である。

ところが、一般にオレフィン系重合体の製造においては、触媒・モノマーなどの多数の条件のそれぞれが僅かに変化することによって、得られる重合体の性状が大きく変化し、しかも、各条件と重合体性状との相関は理論的に確立されていない。このため、目標とするオレフィン系重合体の性状や物性が決定されても、この性状や物性を達成する製造条件を予め完全に設計することは困難であり、常に [条件設定→試作→評価→条件変更] を繰り返して製造方法を確立する必要がある。

このような一般的傾向がある上、本願の明細書で実施例として例示された製造方法 は極僅かであるため、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法を決定す るためには、明細書の記載を参考にしても、膨大な [条件設定→試作→評価→条件変 更]を繰り返す必要がある。

このような明細書の記載では、請求の範囲1は十分に裏付けされているとは認められないし、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を構成成分とする請求の範囲2-9についても十分に裏付けされているとは認められない。

請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法が不明瞭であるため、許容されるモノマー組成なども不明瞭であり、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を高分子化合物として十分に特定することができない。このため、請求項1,2-9を先行技術と比較して新規性・進歩性について見解を示すことができない。

		•	
		•	

To:

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF COPIES OF TRANSLATION OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY **EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

JINNO, Naoyoshi Sumitomo Ch mical Company, Limited, Intellectual Property

Dept.

OF ENATION THEATT

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-8550 **JAPON**

Date of mailing (day/month/year)

12 December 2001 (12.12.01)

IMPORTANT NOTIFICATION

Applicant's or agent's file reference 558070

International application No.

PCT/JP00/04803

International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)

Applicant

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

DE,KR,SG

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Eliott PERETTI

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/338 (July 1996)

4533631

				•
				3
			•	
		•		
	9.			
	•			
*				

LAIRNI COUFERALIUN IKEALX

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 558070	FOR FURTHER ACTION		ionofTransmittalofInternati nal Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)		
International application No.	International filing date (day)	month/year)	Priority date (day/month/year)		
PCT/JP00/04803	17 July 2000 (17.0	7.00)	21 July 1999 (21.07.99)		
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 210/00, C08L 23/00, C08J 5/18, B32B 27/00					
Applicant	Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED				
 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. This REPORT consists of a total of sheets, including this cover sheet. This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets. 					
3. This report contains indications relating to the following items: I					
Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.0	{	of completion o	f this report June 2001 (25.06.2001)		
Name and mailing address of the IPEA/JP		rized officer			
Facsimile No.	lelep	ione No.	<u> </u>		

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

			•	
				1
		-		
÷1				

発信:任友化学知的財産センター(株)

R: U/D P. U4/U8
International application No.

INTERNATIONAL PARIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP00/04803

I. Basis of the report				
I.	With	regard to	to the elements of the international application:*	
	\boxtimes	the inter	ternational application as originally filed	
	\bigcap	the desc	escription:	
		pages		as originally filed
		pages		with the demand
		pages	, filed with the letter of	
		the clair		
			_	as originally filed
		pages	3.4 Accept on with any other way	
		pages	flad	with the demand
		pages	, filed with the letter of	
		د		
	ш	the drav		as originally filed
		pages		
		pages		
	_	pages	, filed with the letter of	
	ال	the seque	nence listing part of the description:	
		pages		as originally filed
		pages		with the demand
		pages	, filed with the leπer of	
	Thes	the lang the lang the lang or 55.3 regard minary ex contain filed to furnishe furnishe The sta internal	d to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, examination was carried out on the basis of the sequence listing: ined in the international application in written form. together with the international application in computer readable form. shed subsequently to this Authority in written form. shed subsequently to this Authority in computer readable form. statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the cational application as filed has been furnished.	which is: er Rule 55.2 and/ the international
			statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written seq furnished.	uence listing has
4.			the claims, Nos the drawings, sheets/fig	
\$.	_	beyond	eport has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been d the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	
	in th	acement s is report 70.17).	t sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article is a "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendm	14 are referred to ents (Rule 70.16
**	Any 1	replaceme	ment sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.	



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP00/04803

111	l. Non-e	establishment of opinio. with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
1.	The q	uestions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be rially applicable have not been examined in respect of:
	\boxtimes	the entire international application.
		claims Nos.
	becaus	¢:
		the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):
	\boxtimes	the description, claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nosare so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify):
	Se	e supplemental sheet for continuation of Box III. 1.
		•
	\boxtimes	the claims, or said claims Nos are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
		no international search report has been established for said claims Nos.
2.	A mear	ningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid ce listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:
		the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
		the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

			\$
			,
ý.			
	÷.		
		<u></u>	

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP 00/04803

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III. 1.

From the description, it is impossible to specify the entire process for producing "olefin copolymers" of Claim 1, and since the composition of an olefin copolymer is determined by the production conditions it is impossible to specify the composition of "olefin copolymers" of Claim 1. Therefore, the "olefin copolymers" of Claim 1 are unclear.

Consequently, "thermoplastic resin compositions" of Claims 2 and 3, "pellets" of Claim 4, "moulded products" of Claim 5, "sheet or film" of Claim 6, laminate" of Claim 7, "base sheet or film" of Claim 8 and "adhesive sheet or film" of Claim 9, which include an "olefin copolymer" of Claim 1 as a constituent, are also unclear.

		•
		,
	-	
	(£-)	

発信:住友化学知的財産センター(株)

K:U/b

P. U//U8

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT PCT/JP 00/04

PCT/JP 00/04803

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 1, the "olefin copolymer" is specified only by the results of evaluation of an intrinsic property "strength at tensile shear", and approximate values derived from the results of evaluation (the variables in Equation 1 and Equation 2). In relation to the process for producing an "olefin copolymer", the description mentions "a known Ziegler-Natta catalyst or known single-site catalyst (metallocene system)", and cites various references and production conditions (description, pages 18-53 and examples).

It is clear that not all polymers that can be produced by a process indicated in pages 18-53 of the description are "olefin copolymers" as described in Claim 1; only some polymers selected from polymers which can be obtained by a process indicated in pages 18-53 of the description are olefin polymers satisfying the conditions in Claim 1, and thus these are polymers obtained by production under conditions selected from the polymerization conditions indicated in pages 18-53 of the description.

In this connection, in producing olefin copolymers, the properties of the resulting copolymer can be markedly changed by small changes in numerous conditions such the catalyst and the monomers, and there is no theoretically established correlation between conditions and polymer properties. Therefore, although the intended olefin polymer may have a defined nature or property, it is difficult to completely design the production conditions beforehand so as to obtain this nature or property, and it is ordinarily necessary to establish a production process by repeated "design of conditions \rightarrow trial production \rightarrow

			•
			•
÷			
÷,			
Š).			
	4		

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP 00/04803

VIII. Certain observations on the international application

evaluation → modification of conditions".

Given this common tendency, extremely few production processes are presented as examples in the description of the present application, and therefore although the account in the description might serve as a source of reference for determining the production process for an "olefin copolymer" of Claim 1, this needs to be extended by repeated "design of conditions \rightarrow trial production \rightarrow evaluation \rightarrow modification of conditions".

The account in the description, therefore, does not fully support Claim 1; and Claims 2-9, in which an "olefin copolymer" of Claim 1 is a constituent, are also not fully supported by the description.

The fact that the process for producing "olefin copolymers" of Claim 1 is unclear means that aspects such as the permitted monomer composition are also unclear, so that the "olefin copolymers" of Claim 1 cannot be fully specified as macromolecular compounds. Therefore, it is impossible to compare Claims 2-9 with the prior art and express an opinion as to the novelty and inventive step.

			•
			•
		-	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

National : DE, KR, US

National:SG

by the International Bureau only upon their request:

To:

From the INTERNATIONAL BUREAU

JINNO, Naoyoshi INFORMATION CONCERNING ELECTED Sumitomo Chemical Company, OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION Limited, Intellectual Property Dept. (PCT Rule 61.3) 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-8550 **JAPON** Date of mailing (day/month/year) 19 March 2001 (19.03.01) Applicant's or agent's file reference IMPORTANT INFORMATION 558070 International application No. International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year) PCT/JP00/04803 17 July 2000 (17.07.00) 21 July 1999 (21.07.99) **Applicant** SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al 1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland	Authorized officer: Antonia Muller	
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38	
Form PCT/IB/332 (September 1997)		3905466

	•	
	ż	
		,

PATENT COOPERATION THEATY

BEST AVAILABLE COPY

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01)

Applicant's or agent's file reference 558070

IMPORTANT NOTICE

International application No. PCT/JP00/04803

International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00) Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)

Applicant

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time: DE,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

 Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 January 2001 (25.01.01) under No. WO 01/05853

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Th Internati nal Bureau of WIPO 34, chemin des Colombett s 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

	•				
			÷		
		**			
				Ţ.	
					14

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年1 月25 日 (25.01.2001)

PCT

》 (10) 国際公開番号 WO 01/05853 A1

(51) 国際特許分類7:

C08F 210/00, C08L 23/00,

101/00, C08J 5/18, C09J 7/02, B32B 27/00

(21) 國際出願番号:

PCT/JP00/04803

(22) 国際出願日:

2000年7月17日(17.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

JΡ

JP

(30) 優先権データ:

特願平11/206054 1999 年7 月21 日 (21.07.1999) 特願平11/257718 1999 年9 月10 日 (10.09.1999)

特顯平11/351407

1999年12月10日(10.12.1999) JP

特顧2000/28133

2000年2月4日 (04.02.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 常法寺博文 (JOHOJI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒290-0073 干葉県市原市 国分寺台中央7-13-8 Chiba (JP). 穂積英威 (HOZUMI, Hidetake) [JP/JP]; 〒299-0125 干葉県市原市有秋台西 1-9-522 Chiba (JP). 小川敦子 (OGAWA, Atsuko) [JP/JP]; 〒244-0816 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町259-5-1004 Kanagawa (JP). 西山忠明 (NISHIYAMA, Tadaaki) [JP/JP]; 〒299-0125 干葉県市原市有秋台西1-9-434 Chiba (JP).

(74) 代理人: 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.); 〒 541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住 友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, KR, SG, US.

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTカゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

BER' YAY" SER' CODA

(54) Title: OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共复合体

(57) Abstract: An olefin copolymer which (1) has a tensile strength at break as measured in accordance with JIS K 6251 of 2.0 MPa or lower and, (2) when blended with a polypropylene resin having a 20 °C -xylene soluble content of 20 wt.% or lower, gives a resin composition who se tensile elongation at break, EB (%), as measured in accordance with JIS K 6251 satisfies the following relationships (1): R [3/5] -R [2/6] ≥0.15; and (2) S [2/6] ≥-800 (wherein R [3/5] and R [2/6] are the coefficients of multiple correlation obtained by approximation from a curve obtained by plotting EB (%) as ordinate and olefin copolymer content by weight in the resin composition Pa as abscissa; and S [2/6] is the slope obtained from the curve by approximation); a thermoplastic resin composition comprising the olefin copolymer; and a base sheet or film comprising the thermoplastic resin composition.

[続葉有]

		•)			
	÷				
4					<i>,</i>
				;	
			•	•(
		٠,			
	÷				

国際出願番号 PCT/JP00/04803 ·

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))					
Int. Cl' C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00					
B. 調査を					
	最小限資料(国際特許分類(IPC))				
Int. Cl'	C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C	C0917/02. B32B27/00			
最小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの				
	V.				
国際調査で使用	用した電子データベース (データベースの名称	、調査に使用した用語)			
<u>C. 関連する</u> 引用文献の	ると認められる文献 「		関連する		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
A	WO, 97/45466, A1 (三井石油化学工業校	k式会社)4.12月.1997	1-9		
	(04. 12. 97), 全明細書		1		
	& JP, 11-5818, A	•			
	& EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A				
	& AU, 9729762, A				
	& KR, 99035898, A		1		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
A	JP,8-183813,A(三菱化学株式会社)16 全明細書(ファミリーなし)	5.7月.1996(16.07.96),	1-9		
□ C欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
	ウカテゴリー	の日の後に公表された文献			
IA」特に関連 もの	極のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表で 出願と矛盾するものではなく、			
「E」国際出層	種日前の出願または特許であるが、国際出願日	の理解のために引用するもの			
	公表されたもの ●張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	「X」特に関連のある文献であって、 à の新規性又は進歩性がないと考え	当該文献のみで発明		
	は他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、当	とられるもの 当該文献と他の1以		
	自由を付す)	上の文献との、当業者にとって自	明である組合せに		
	: る開示、使用、展示等に督及する文献 百日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる 「&」同一パテントファミリー文献	550		
国際調査を完了	した日	国際調査報告の発送日 イブ 4 〇 /	20		
	05. 10. 00	国際調査報告の発送日	JU		
	名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4 J 9 3 6 2		
	特許庁 (ISA/JP) 優番号100-8915	三谷 祥子 印	L		
	5世番号100-8915 千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 6832		

	y ·					1. , v
	,					.40
<i>p</i> -			4,			
	Ŷ.			÷		
		Ĵ,				
						•
)	·			40	
					÷:	

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi Sumitomo Chemical Company, Limited, Intellectual Property Dept. 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-8550 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 558070	International application No. PCT/JP00/04803

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (for all designated States except US) JOHOJI, Hirofumi et al (for US)

International filing date

17 July 2000 (17.07.00)

Priority date(s) claimed

21 July 1999 (21.07.99)

10 September 1999 (10.09.99) 10 December 1999 (10.12.99) 04 February 2000 (04.02.00)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau

28 July 2000 (28.07.00)

List of designated Offices

National : DE, KR, SG, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

X time limits for entry into the national phase

| X | confirmation of precautionary designations

X requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bur au of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switz rland Authorized officer:

Susumu Kulgo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

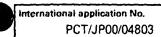
Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Form PCT/IB/301 (July 1998)

003473881

		6.8
	į.	





INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is 20 MONTHS from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, 30 MONTHS from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefor, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where sev ral priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filling date of the earliest application whose priority is claimed.

			2 4
y 4 *			
		*	
		g - • - g	
	Ţ.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04803

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F210/00, C08L23/00, C0	8L101/00, C08J5/18, C09J	7/02, B32B27/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both n	national classification and IPC			
	S SEARCHED	Introduct virgoppin			
Minimum de	ocumentation searched (classification system followed		- 4		
Int.	C1 ⁷ C08F210/00, C08L23/00, C0	8L101/00, C08J5/18, C09J	7/02, B32B2 7 /00		
			·		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to th	e extent that such documents are included	in the fields searched		
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	me of data base and, where practicable, sea	arch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where a		Relevant to claim No.		
A	WO, 97/45466, A1 (Mitsui Petro 04 December, 1997 (04.12.97),	chemical Ind. Ltd.),	1-9		
	entire specification				
	& JP, 11-5818, A & EP, 8429 & CN, 1198169, A & AU, 9729	57, Al			
	& CN, 1198169, A & AU, 9729 & KR, 99035898, A	762, A			
A	JP, 8-183813, A (Mitsubishi Ch	emical Corporation),	1-9		
i	16 July, 1996 (16.07.96),				
	entire specification (Family:	; none;			
	I				
,	ı				
		}			
			i I		
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
	categories of cited documents: int defining the general state of the art which is not	"I" later document published after the inter priority date and not in conflict with th			
consider	red to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention			
date	locument but published on or after the international filing	considered novel or cannot be consider	considered novel or cannot be considered to involve an inventive		
cited to	int which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other		Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be		
	reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step combined with one or more other such	documents, such		
means	means combination being obvious to a person skilled in the art				
than the	nt published prior to the international filing date but later priority date claimed				
	ctual completion of the international search ctober, 2000 (05.10.00)	Date of mailing of the international search 17 October, 2000 (17			
V .	10001, 1000 (00.11111,				
Name and ma	ailing address of the ISA/	Authorized officer			
Japanese Patent Office					
Facsimile No.		Telephone No.			



(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年1 月25 日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/05853 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 210/00, C08L 23/00, 101/00, C08J 5/18, C09J 7/02, B32B 27/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04803

(22) 国際出願日:

2000年7月17日(17.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/206054 1999年7月21日(21.07.1999) JP 特願平11/257718 1999年9月10日(10.09.1999) JP 特願平11/351407

1999年12月10日(10.12.1999) JP 特願2000/28133 2000年2月4日(04.02.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学 工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北

浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 常法寺博文 (JOHOJI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒290-0073 千葉県市原市 国分寺台中央7-13-8 Chiba (JP). 穂積英威 (HOZUMI, Hidetake) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西 1-9-522 Chiba (JP). 小川敦子 (OGAWA, Atsuko) [JP/JP]; 〒244-0816 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町259-5-1004 Kanagawa (JP). 西山忠明 (NISHIYAMA, Tadaaki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-434 Chiba (JP).

(74) 代理人: 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.); 〒 541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住 友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, KR, SG, US.

添付公開書類:

-- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共重合体

(57) Abstract: An olefin copolymer which (1) has a tensile strength at break as measured in accordance with JIS K 6251 of 2.0 MPa or lower and, (2) when blended with a polypropylene resin having a 20 °C -xylene soluble content of 20 wt.% or lower, gives a resin composition whose tensile elongation at break, EB (%), as measured in accordance with JIS K 6251 satisfies the following relationships (1): R [3/5] -R [2/6] ≥0.15; and (2) S [2/6] ≥-800 (wherein R [3/5] and R [2/6] are the coefficients of multiple correlation obtained by approximation from a curve obtained by plotting EB (%) as ordinate and olefin copolymer content by weight in the resin composition Pa as abscissa; and S [2/6] is the slope obtained from the curve by approximation); a thermoplastic resin composition comprising the olefin copolymer; and a base sheet or film comprising the thermoplastic resin composition.

/続葉有/

(57) 要約:

(1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2. O MPa以下であり、

かつ、

(2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物のJIS K 6251に準拠して測定した引張切断時伸びEB(%)が、下記(式1)、(式2)を充足する、

R [3/5] - R $[2/6] \ge 0$. 15···(式1) S $[2/6] \ge -800$ ···(式2)

(式中、R [3/5]、R [2/6]は、EB(%)を縦軸に、 樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 Paを横軸にプロットして得られる曲線において近似により得られ る重相関係数であり、S [2/6]は、該曲線において近似によ り得られる勾配である。)

オレフィン系共重合体、該オレフィン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。

明細書

オレフィン系共重合体

5 技術分野

本発明は、オレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できるオレフィン系共重合体及び、それらの性能を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

10

15

20

25

軟質塩化ビニル樹脂は、柔軟性、耐熱性、耐傷つき性、透明性等の性能に優れた材料であり、広範の用途に用いられている。しかしながら、近年の環境問題に対する材料要求の中で、従来、軟質塩化ビニルが用いられてきた用途において、非軟質塩化ビニル材料への代替要求が高まっている。かかる背景の中で、オレフィン成分のみからなる軟質材料として、エチレンー α -オレフィン共重合体と結晶性ポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物が柔軟性、透明性、機械的強度、耐白化性及び耐寒性に優れた熱可塑性樹脂組成物(特開平7-102126号公報等)として知られている。しかしながら、特開平8-301927号公報に紹介されるようにエチレン- α -オレフィン共重合体に由来する表面のべたつきを改良する試みとしては、エチレン- α -オレフィン等からなる共重合体を電子線や過酸化物により架橋する方法も提案されているが(特開平8-301927号公報、特開平9-104720号公報)未だ十分なものとは言い難い。

一方、粘着シート又はフィルムは、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロ ピレン等を基材フィルムとし、アクリル系、ゴム系等を主成分とする粘着剤層か

ら構成され、建築資材やステンレス、アルミ板、家電製品、精密機械、自動車等 の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工等の二次加工工程 時における傷付きを防止するための表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や 結束用のテープとして多用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂を基材と する粘着フィルムは、柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、透明性等の性能に優れてい るが、近年の環境問題に対する材料要求の中で、非塩素系材料への転換要求が高 まっている。一方非塩素系材料としては、従来から、ポリエチレンやポリプロピ レンを基材とする粘着フィルムも一部使用されているものの、例えば、被着体へ の密接着性や加工時の延伸性等の高度な柔軟性を要求される用途においては、十 分満足できるものとは言い難かった。一方、かかる状況を受けて、柔軟性の付与 を目的として、柔軟性の優れたエチレン-α-オレフィン共重合体をポリエチレ ンやポリプロピレンへ添加する試みもされているが、柔軟性を上げるために該エ チレンーαーオレフィン共重合体を過剰に添加すると、耐熱性が大きく損なわれ たり、表面べたつきが生じるという問題点が存在する。又、オレフィン系ポリマ ーを使った非塩素系材料である、ポリプロピレンにスチレン系ブロック共重合体 をブレンドした材料においては、塩化ビニル樹脂に比べて、柔軟性が不十分であ るほか、スチレンブロックユニットを大量に含有するため、使用条件すなわち屋 外暴露時の耐候性、とりわけ紫外線安定性が必ずしも十分ではなく、野外で使用 した場合の物性低下が問題となる場合があった。

20

25

5

10

15

発明の開示

かかる状況において、本発明者らは、ポリオレフィン樹脂とブレンドした場合に、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスにも優れた組成物を与えるのみでなく、自動車の内装耐候試験のような高温耐熱試験後にみられるべたつき現象を防止できる新規な改質材の探索を鋭意進めてきた結果、ある特定の物性を有する新規なオレフィン系共重合体を用いることにより、上記の課題が解決されされることを見出した。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含有してなる基材シート又はフィルムを 用いることにより、上記の課題が解決されされることをも見出し、本発明を完成 させるに至った。

本発明が解決しようとする課題は、塩素を含まず、オレフィンのみからなり、 季軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性 、耐候性のバランスにも優れかつ、加熱促進試験後においても表面性状の悪化を 発生しない熱可塑性樹脂組成物を与えるオレフィン共重合体及び、該オレフィン 系共重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は

15

- 10(1) JIS K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MP a 以下であり、かつ
 - (2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)が、下記関係式(式1)、(式2)を充足する、オレフィン系共重合体、及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物に係るものである。

R
$$[3/5]$$
 -R $[2/6] \ge 0$. 15 ··· (式1)
S $[2/6] \ge -800$ ··· (式2)

(R[3/5]、R[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)(JISK6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式のPa=0.30~0.50、Pa=0.20~0.60(Paは樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す)の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6]は、Pa=0.20~0.60の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線(式)の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、Pa=0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70の7点におけるデータを含むこ

とを必須とし、更にそれ以上の場合には、全Pa値が、相互に0.10以下の一定の間隔であることを必須とする。)

発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィン系共重合体とは、エチレン、炭素数 3~20のα-オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合して得られる共重合体、これらのモノマーを用いた単独重合により得られる重合体、または共重合体様の構造を有する重合体を指す。かかるオレフィン系共重合体を構成するモノマーの具体例としては下記10 (a)~(d)のモノマーが例示される。

本発明において使用される、炭素数 $3\sim20$ の α - オレフィンとしては、直鎖 状及び分岐状の α - オレフィンが含まれ、たとえば、直鎖状の α - オレフィンと しては、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - パンデセン、1 - ドデセン、1 -

- 15 1ーオクテン、1ーノネン、1ーデセン、1ーウンデセン、1ードデセン、1ートリデセン、1ーテトラデセン、1ーペンタデセン、1ーヘキサデセン、1ーへプタデセン、1ーオクタデセン、1ーナノデセン、1ーエイコセン等が例示され、分岐状のαーオレフィンとしては、3ーメチルー1ープテン、3ーメチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、2ーエチルー1ーヘキセン、2,2,
- 20 4ートリメチルー1ーペンテン等が例示され、好ましくは直鎖状のプロピレン、 1ープテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン 等である。

(b)ポリエン化合物

本発明において好適に使用されるポリエン化合物としては、二重結合間に単結 25 合を1つ挟んだいわゆる共役ポリエン化合物や、それ以外の非共役ポリエン化合物が含まれる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族共役ポリエン化合物としては直

鎖状脂肪族共役ポリエン化合物及び、分岐状脂肪族共役ポリエン化合物が含まれ る。また、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物は、アルコ キシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等 を含んでいてもよい。脂肪族共役ポリエン化合物としては、たとえば、1,3-5 ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1、3-ブタジエン、2-プロピル-1 , 3ーブタジエン、2 -イソプロピル-1、3 -ブタジエン、2 -ヘキシル-1 , 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル -1, 3-793212, 2-8511, 3-829212, 2-8511, 3-829212, 2-8511, 3-8292123-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-10 デカジエン、2、3ージメチルー1、3ーペンタジエン、2、3ージメチルー1 チルー1、3-デカジエン等が例示される。脂環族共役ポリエン化合物としては 、たとえば、2-メチル-1,3-シクロペンタジエン、2-メチル-1,3-シクロヘキサジエン、2、3 - ジメチル-1、3 - シクロペンタジエン、2、3 ージメチルー1、3ーシクロヘキサジエン、2ークロロー1、3ーブタジエン、 15 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、 2-0ロロ-1, 3-ペンタジエン、2-0ロロ-1, 3-シ0ロペンタジエン χ_{2} - クロロー1、3 - シクロヘキサジエン等が例示される。

非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族非共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族非共役ポリエン化合物及び分岐状脂肪族非共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族非共役ポリエン化合物のとしては、たとえば、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-デ

トラデカジエン、1, 5, 9ーデカトリエン、3ーメチルー1, 4ーヘキサジエ ン、4-メチル-1、4-ヘキサジエン、5-メチル-1、4-ヘキサジエン、 4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3. 3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエ ン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、 5 5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチルー1,5-ヘプタジエン、3-メチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチ ルー1,6-ヘプタジエン、4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン、4-エ チルー1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル 10 -1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1 **,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5** ーオクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オ クタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタ ジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジ エン、6-ブチル-1.6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、 15 5-メチルー1,4-ノナジエン、4-エチルー1,4-ノナジエン、5-エチ N-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナ ジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、 6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチ 20 N-1, 7- / ナジエン、8- メチル-1, 7- / ナジエン、7- エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカ ジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、 5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチ N-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 25 6ーデカジエン、7ーエチルー1,6ーデカジエン、7ーメチルー1,7ーデカ ジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、

8-エチル-1、7-デカジエン、8-メチル-1、8-デカジエン、9-メチ ルー1、8-デカジエン、8-エチルー1、8-デカジエン、6-メチルー1、 6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエン、6,10-ジメチ ル1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエ ン、4-エチリデン8-メチル-1、7-ノナジエン、13-エチル-9-メチ $\mu - 1$, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチルー1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘ キサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1,11-ペンタデカジエ ン等が例示される。脂環族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ビニルシ クロヘキセン、5-ビニル2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネ 10 ン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン 、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、2-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、2、3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5 15 -イソプロペニル-2-ノルボルネン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビ ニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリ ルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリル シクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプ 20 ロペニルー4ービニルシクロヘキサン、1ーイソプロペニルー3ービニルシクロ ペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が例示される。芳香族非共役ポリエン 化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン 等があげられる。

25 (c) 環状オレフィン化合物

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用しうる、環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボ

ルネン、5 - プロピルノルボルネン、5、6 - ジメチルノルボルネン、1 - メチ ルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネ ン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノ ルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 35 , 4, 4a, 5, 8, 8a-xb λ , 2-x + y - 1, 4, 5, 8-y + y - 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、2, 3 - ジメチルー1, 4, 5, 8 - ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシ 10 $\mathcal{V}-1$, 4, 5, $8-\mathcal{V}\times\mathcal{P}/-1$, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, $8a-\mathcal{P}/\mathcal{P}$ ヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5 , 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロナフタレ ン、1, 5ージメチルー1, 4, 5, 8ージメタノー1, 2, 3, 4, 4 a, 5 15 , 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、2 - シクロヘキシル - 1, 4, 5, 8 -ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、2 8 a - オクタヒドロナフタレン、2 - イソプチル-1、4、5、8 - ジメタノー 1. 2. 3. 4. 4 a. 5. 8. 8 a - オクタヒドロナフタレン、1. 2 - ジヒ 20 ドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5,5-ジクロロノルボ ルネン、5-フルオロノルボルネン、5,5,6-トリフルオロー6-トリフル オロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボ ルネン、5,6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチル アミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシ クロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3、4-ジメチルシクロペンテン、 25 3,5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン 、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3、4-ジメチルシ

クロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

(d) ビニル芳香族化合物

5

10

15

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用しうるビニル芳香族化合物 としては、たとえばスチレン、 α - メチルスチレン、p - メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が例示される。

更に本発明においては、本発明の目的のひとつである、熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性、柔軟性の達成、及び柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスの達成という観点からは、上記モノマーの中から選択された特定のモノマーの組み合わせからなる重合体が好ましく、かかる好ましい重合体の例としては下記①~⑩の組み合わせが挙げられる。

- ① エチレン 及び、炭素数 3 から 2 0 の α ーオレフィンを必須とし、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- ② エチレン及び炭素数 4~20のα-オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- ③ エチレン、プロピレン、及び炭素数4~20のα-オレフィンを必須成分20 として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
 - ④ プロピレン、及び炭素数 4~20のα-オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- 25 ⑤ エチレン、炭素数 $4 \sim 20$ の α オレフィンからなるオレフィン系共重合 体
 - ⑥ エチレン、炭素数 $4 \sim 200\alpha$ ーオレフィン及びポリエン化合物からなる

オレフィン系共重合体

⑦ エチレン、炭素数 4~20のα-オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

- ⑧ エチレン、炭素数4~20のα-オレフィン及びビニル芳香族化合物から5 なるオレフィン系共重合体
 - ⑨ エチレン、炭素数 4~20のα-オレフィン、ポリエン化合物及びビニル 芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
 - ⑩ エチレン、プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィンからなるオレフィン系共重合体
- 10 ① エチレン、プロピレン、炭素数 4 ~ 2 0 の α オレフィン及びポリエン化 合物からなるオレフィン系共重合体
 - ② エチレン、プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体
- ③ エチレン、プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン及びビニル芳香15 族化合物からなるオレフィン系共重合体
 - ④ エチレン、プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
 - ⑤ プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィンを共重合して得られるオレフィン系共重合体
- 20 **⑥** プロピレン、炭素数 4~20のα-オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体
 - ⑦ プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン及び環状オレフィン化合物 からなるオレフィン系共重合体
- ® プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン及びビニル芳香族化合物か25 らなるオレフィン系共重合体
 - ⑨ プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

25

これらのうち得られるオレフィン系共重合体並びに、それを含んで構成される、熱可塑性樹脂組成物の耐寒性という観点からは下記の組み合わせが好ましい。

- ② エチレン及び炭素数 $4 \sim 200 \alpha$ オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体。
- ③ エチレン、プロピレン、及び炭素数4~20のα-オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体これらのうち得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスという観点からは下記の組み合わせが更に好ましい。
 - ⑨ エチレン、炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体
- ⑩ エチレン、プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィンからなるオレフ15 ィン系共重合体

本発明のオレフィン系共重合体は、下記(1)、(2)の要件を満たすことを 特徴とする、オレフィン系共重合体である。

- (1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0MPa以20 下であり、かつ
 - (2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)が、下記関係式(式1)、(式2)を充足する、オレフィン系共重合体。

R
$$[3/5]$$
 - R $[2/6] \ge 0$. 15 ··· (式1)
S $[2/6] \ge -800$ ··· (式2)

(R[3/5]、R[2/6]は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)(JISK6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重

かかるうち、後述の観点から、本発明のオレフィン系共重合体は、JIS K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 M P a 以下のオレフィン系 共重合体であり、好ましくは、1.8 M P a 以下、更に好ましくは 1.6 M P a 以下、更に好ましくは 1.4 M P a 以下、更に好ましくは 1.2 M P a 以下、更に好ましくは 1.0 M P a 以下、特に好ましくは 0.8 M P a 以下である。該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に劣り、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスにも劣る。

更に、同じく後述の観点からは、式(1)において、

15

R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 15であり、 好ましくは、R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 20 より好ましくは、R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 25 更に好ましくは、R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 30 特に好ましくは、R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 35

25 もっとも好ましくは、R [3/5] -R [2/6] ≥ 0. 40であり、 更に、同じく後述の観点から(式2)においては、 S [2/6] ≥ -800 であり、

好ましくは、S $[2/6] \ge -200$ 、 より好ましくは、S $[2/6] \ge -100$ 、 特に好ましくは、S $[2/6] \ge -50$ である。

5

本発明のオレフィン系共重合体が(式2)の関係を充足しない場合、得られる 熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、 透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性が劣り、柔軟性、耐熱性、耐候性 のバランスが劣り、(式1)及び(式2)の関係を充足しない場合には、得られ る熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性 状安定性に劣る。

10 なお、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)(JISK6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式は、オレフィン系共重合体の含有重量分率Paが0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70の各ブレンド組成点におけるデータを用いて計算されることが好ましい。

JISK 6251に準拠して得られた、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)は、例えば試験片形状をダンベル状3号型とし、引張速度200mm/minの引張速度で測定することができる。また試験片の数は3個とし、相加平均値を測定結果として使用することができる。但し、より精度の高い測定結果を得る20 為には、試験片の数は好ましくは5個以上、より好ましくは7個以上更に好ましくは9個以上であり、得られた引張切断伸び値を相加平均して結果として用いることができる。また、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為には、測定結果の中央値又は、中央をはさむ2個の平均値の80%以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる結果を用いることが好ましい。

また、オレフィン系共重合体と、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とのブレンドは、各成分を、通常の混練り装置、たとえば

ラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り温度は、混合された成分のすべてが溶融する温度であり、通常160~250℃とされ、好ましくは180~240℃とされる。得られた樹脂組成物は、JISK 6758に準拠した方法で、所定の厚さにプレス成形し、引張試験のサンプルとする。

なお、上記の5次の重回帰式は、例えば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法(第2版)」((株)東京化学同人発行)6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。また、最少二乗法を用いて直線回帰して得られる重相関係数R及び、勾配Sは、例えば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法(第2版)」((株)東京化学同人発行)6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。

本発明のオレフィン系共重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記(式3)の関係を満足することが 更に好ましい。

S [3/5] -S [2/6] ≤ -50 ··· (式3)

(S[3/5]、S[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)(JISK6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式のPa=0.30~0.50、Pa=0.20~0.60(Paは樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す)の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線(式)の勾配を示す。)

かかる関係において、

5

10

20

好ましくは、 $S[3/5] - S[2/6] \leq -70$ 、

25 より好ましくは、S [3/5] -S [2/6] ≤-90、 特に好ましくは、S [3/5] -S [2/6] ≤-110、 最も好ましくは、S [3/5] -S [2/6] ≤-120である。

本発明のオレフィン系共重合体が、(式2)及び(式3)の関係を充足しない場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性に劣る場合がある。

なお、本発明の(2)に記載されている、20℃キシレン可溶成分が20wt 5 %以下のポリプロピレン系樹脂におけるポリプロピレン系樹脂(X)とは、後述 の(i-4)として詳述されるポリプロピレン系樹脂から選択され、かつ後述の 下記の要件を満たすポリプロピレン系樹脂である。なお、ポリプロピレン系樹脂 の20℃キシレン可溶成分は以下の方法・条件に順じて得られる数字のことであ る。すなわち、200mg程度のポリプロピレン系樹脂を秤量し、キシレン10 0mlに混ぜ、キシレンを沸騰させた状態で50分間溶解させる。所定時間後、 10 室温にて20分間放冷した後、0℃の氷水にてポリプロピレン系樹脂を結晶化さ せる。その後20℃の恒温水槽中にて1時間保持しする。次いで、キシレン可溶 成分とキシレン不溶成分をフィルター分離し、キシレン不溶成分を真空乾燥機に て恒量になるまで乾燥し、キシレン不溶成分重量を求め、原試料との重量差から キシレン可溶成分重量を求めた。キシレン可溶成分(wt%)はキシレン可溶成 15 分重量の原試料重量に対する百分率として求められる。

また、20 ℃キシレン可溶成分が20 w t %以下のポリプロピレン系樹脂(X)は、合わせて示差走査熱量計(DSC)を用い測定した結晶化温度T c($\mathbb C$)と結晶化熱 Δ H(mj/mg)が下記関係を満たすことが好ましい。(なお、DSC 0 の測定は、JIS K 0 7121及び、JIS K 0 7122に準拠し、例えば、DSC 220 C(セイコー電子工業社製)にを用い、昇温及び恒温過程のいずれも0 ℃/0 m in 0 速度で測定を行う。)

 $-10 \le [\triangle H - (Tc \times 1.4) - 62] \le 10$ より好ましくは、 $-8 \le [\triangle H - (Tc \times 1.4) - 62] \le 8$ 、

20

25 更に好ましくは、 $-6 \le [\triangle H - (Tc \times 1.4) - 62] \le 6$ である。

20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)が該 範囲を外れると、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性及び表

面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定のオレフィン系共重 合体を正確に判定することができない。

次に、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂 (X)としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプが好ましく、より好ましくはコモノマーを含むランダムタイプのポリプロピレン系樹脂である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

5

10

15

20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラー・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合で、プロピレンの単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

20 次に、本発明のオレフィン系共重合体は、ポリオレフィン樹脂とのブレンド物の柔軟性という観点からは、上記の特性に加えて下記特性を充足することが好ましい。すなわち、 JIS K7203に準拠し測定されたホモポリプロピレン樹脂とブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の曲げ弾性率(Ua(MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

25 $Ua \le 1.5 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$ より好ましくは、 $Ua \le 1.4 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$ 更に好ましくは、 $Ua \le 1.3 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$

特に好ましくは、 $Ua \le 1.2 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$ である。

5

10

上記範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、Saはブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、Taは熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数(wt%)を表す

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、温度135℃におけるテトラリン溶媒による極限粘度 [n] が好ましくは $0.3\sim10.0$ であり、より好ましくは $0.5\sim7.0$ であり、更に好ましくは $0.7\sim5.0$ である。該極限粘度が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐傷つき性や表面性状安定性が劣る場合がある。また、該極限粘度が高すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性や透明性が劣る場合がある。

- 極限粘度 [n] の測定は、135 プテトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行う。サンプルは300 mgを100 m 1 テトラリンに溶解し、3 mg/m 1 の溶液を調製した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5 に希釈し、それぞれを135 \mathbb{C} (± 0.1 \mathbb{C}) の恒温油槽中で測定する。それぞれの濃度で3 回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いる。
- 20 本発明のオレフィン系共重合体は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー (GPC)によって測定した分子量分布(Mw/Mn)が5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下であり、更に好ましくは3以下である。分子量分布が広すぎる場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合があるほか、1槽重合により得られる 重合体の分子量分布が広いことは、一般に分子間組成分布が広いことを意味し、かかる場合、熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型 体の経時表面性状の悪化をもたらす場合がある。

分子量分布はゲルパーミエイションクロマトグラフ(GPC)法(たとえば、Waters社製、150C/GPC装置)により行う。溶出温度は140C、使用カラムは、たとえば昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン(たとえば、東ソー社製、分子量68-8,400,000)を用いる。得られたポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、更にこの比(Mw/Mn)を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlの0-ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 μ lをインジェクションし、溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出する。

5

10

15

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、示差走査熱量計 (DSC) を用い、 JIS K 7122に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基く1J/g以上 のピーク及び結晶化に基づく1J/g以上のピークのいずれをも有しないことが 好ましい。かかるピークを有する場合、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性 が劣る場合がある。

更に詳細には、本発明のオレフィン系共重合体のガラス転移温度(Tg)が、 好ましくは-10 C以下、より好ましくは-20 C以下、特に好ましくは-25 C以下である。

20 示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC220Cを用い、 昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、公知のチーグラー・ナッタ型触媒又は公知のシングルサイト触媒(メタロセン系等)を用いて製造することができるが、得られる重合体の組成分布の均一性という観点からは、公知のシングルサイト触媒(メタロセン系等)が好ましく、かかるシングルサイト触媒の例としては、たとえば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報、特

開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-3 5008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号 公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開平9 -87313号公報、、特開平10-508055号公報、特開平11-802 33号公報、特表平10-508055号公報、等に記載のメタロセン系触媒、 5 特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公報、特開平1 1-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-5134 89号公報、特開平10-338706号公報、特開表11-71420号公報 記載の非メタロセン系の錯体触媒を例示することができるが、これらの中でも、 一般的にはメタロセン触媒が使用され、その中でも好適なメタロセン触媒の例と 10 しては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、かつ得られ る重合体の柔軟性という観点からは、C」対称構造を有する周期表第3族~第1 2族の遷移金属錯体が好ましい。更に、 高分子量の重合体を得るに際してのメ タロセン触媒を用いた好適な製造方法の例として、下記(α)と、下記(β)及 び/又は下記(ア)とを用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、エチレン、 15 プロピレン、炭素数4~20のα-オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィ ン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合し てなる方法を例示することができる。

(α):下記一般式 [I] ~ [III] で表される遷移金属錯体のうちの少なくと 20 も一種

- (β) : 下記 $(\beta 1) \sim (\beta 3)$ から選ばれる1 種以上のアルミニウム化合物
 - $(\beta 1)$ 一般式 $E'_{a}A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物
- $(\beta 2)$ 一般式 $\{-A \ 1 \ (E^2) \ -O-\}$ 。で示される構造を有する環状のアルミノキサン
- 5 $(\beta 3)$ 一般式 E^3 { $-A 1 (E^3) O -$ }。 $A 1 E^3$ 2 で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっていてもよい。 Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっていてもよい。 aは0 < a \leq a を満足する数を、b は2以上の整数を、c は1以上の整数を表す。)

- (γ) : 下記 $(\gamma 1) \sim (\gamma 3)$ のいずれかのホウ素化合物
 - $(\gamma 1)$ 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、
 - $(\gamma 2)$ 一般式 G^{\dagger} $(BQ^{\dagger}Q^{2}Q^{3}Q^{4})^{-}$ で表されるホウ素化合物、
- $(\gamma 3)$ 一般式 $(L-H)^+$ $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 15 (但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、 炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていてもよい。 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)
- 20 以下、更に詳しく説明する。

10

25

(α) 遷移金属錯体について説明する。

遷移金属錯体 (α) は一般式 [II] 、 [III] 又は [IIII] で表される。

- 一般式 [I] 、 [II] 又は [III] において、M'で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版 1989) の第4族の遷移金属元素を示し、たとえばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられる。好ましくはチタニウム原子又はジルコニウム原子である。
 - 一般式 [I]、 [II] 又は [III] においてAとして示される元素の周期律表

の第16族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあ げられ、好ましくは酸素原子である。

一般式[I]、[II] 又は[III] において」として示される元素の周期律表の第14族の原子としては、たとえば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などがあげられ、好ましくは炭素原子又はケイ素原子である。

5

置換基 Cp^1 として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、たとえば η^5 - (置換)シクロペンタジエニル基、 η^5 - (置換)インデニル基、 η^5 - (置換)フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、たとえば η^5 - シクロペンタジエニル基、 η^5 - メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - ・シクロペンタジエニル基、 η^5 - トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - - エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - - アプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 - - イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 - 1 ・ - ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - 1 ・ 2 ・ マブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 - 1 ・ 1 ・ フザールシクロペンタジエニル基、 η^5 - 1 ・ η^5 - 1 ・ η^5 - η

-n -ペンチルインデニル基、 η^5 -ネオペンチルインデニル基、 η^5 - n -

シリルインデニル基、 $\eta^5 - t e r t -$ ブチルジメチルシリルインデニル基、 η^5 ーテトラヒドロインデニル基、 η^5 - フルオレニル基、 η^5 - メチルフルオレニル 基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、 η^5 -ジエチ ルフルオレニル基、 $\eta^5 - n - プロピルフルオレニル基、<math>\eta^5 - \widetilde{\upsilon} - n - \overline{\upsilon}$ ロピル フルオレニル基、 $\eta^5 - 1$ イソプロピルフルオレニル基、 $\eta^5 - 1$ ジイソプロピルフル 5 オレニル基、 $\eta^5 - n - \vec{\jmath}$ チルフルオレニル基、 $\eta^5 - s e c - \vec{\jmath}$ チルフルオレニ ル基、 $\eta^5 - t e r t - ブチルフルオレニル基、<math>\eta^5 - \tilde{y} - n - \tilde{y}$ チルフルオレニ ル基、 η^5 – ジー s e c – ブチルフルオレニル基、 η^5 – ジー t e r t – ブチルフ ルオレニル基、 η⁵ – n – ペンチルフルオレニル基、 η⁵ – ネオペンチルフルオレ ニル基、 $\eta^5 - n$ - ヘキシルフルオレニル基、 $\eta^5 - n$ - オクチルフルオレニル基 10 、 $\eta^5 - n -$ デシルフルオレニル基、 $\eta^5 - n -$ ドデシルフルオレニル基、 $\eta^5 -$ フェニルフルオレニル基、 $n^5 - ジ - フェニルフルオレニル基、 <math>n^5 - メチルフェ$ ニルフルオレニル基、 η⁵ - ナフチルフルオレニル基、 η⁵ - トリメチルシリルフ ルオレニル基、 η⁵ - ビス - トリメチルシリルフルオレニル基、 η⁵ - トリエチル シリルフルオレニル基、 n⁵ - t e r t - ブチルジメチルシリルフルオレニル基 15 などがあげられ、好ましくは η^5 – シクロペンタジエニル基、 η^5 – メチルシクロ ペンタジエニル基、 $n^5 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル基、<math>n^5 - \tau$ ト ラメチルシクロペンタジエニル基、η5-インデニル基、又はη5-フルオレニル 基である。

20 置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子又は臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアルキル基としては、炭素原子数 $1\sim20$ のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、r - ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンタデシル基、n-ペンタデシル基、n-

25

イコシル基などがあげられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tertーブチル基又はアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原 子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素 原子数1~20のアルキル基としては、たとえばフルオロメチル基、ジフルオロ 5 メチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリク ロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨー ドメチル基、ジョードメチル基、トリョードメチル基、フルオロエチル基、ジフ ルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフル 10 オロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テト ラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基 、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフ ルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフル オロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフル 15 オロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パー クロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロク チル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコ シル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、 パープロモヘキシル基、パープロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブ 20 ロモペンタデシル基、パープロモエイコシル基などがあげられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ 基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキ ルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアラルキル基とし 25 ては、炭素原子数 7~20のアラルキル基が好ましく、たとえばベンジル基、(2~メチルフェニル)メチル基、(3~メチルフェニル)メチル基、(4~メチ ルフェニル)メチル基、(2、3~ジメチルフェニル)メチル基、(2、4~ジ

メチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6 -ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4 , 6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチ ル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチ ルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェ ニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチ ル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イ ソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-10 ブチルフェニル)メチル基、(tert‐ブチルフェニル)メチル基、(n‐ぺ ンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシ ルフェニル) メチル基、 (n-オクチルフェニル) メチル基、 (n-デシルフェ ニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェ ニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、 15 より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

20

25

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリール基としては、炭素原子数 $6\sim20$ のアリール基が好ましく、たとえばフェニル基、2-hリル基、3-hリル基、4-hリル基、2, 3-hシリル基、2, 4-hシリル基、2, 4-hシリル基、2, 5-hシリル基、2, 6-hシリル基、2, 4-hシリル基、2, 3, 4-hリメチルフェニル基、2, 3, 4-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル基、2, 4, 6-hリメチルフェニル

ル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、n-プロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、n-ブチルフェニル基、n-ブチルフェニル基、n-ブチルフェニル基、n-ベンチルフェニル基、n-ベンチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-ドラデシルフェニル基、n-ドラセニル基などがあげられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

10

15

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵又はR⁶における置換シリル基とは 炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、たとえ ばメチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、se cーブチル基、tertーブチル基、イソブチル基、nーペンチル基、nーヘキ シル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基 などのアリール基などがあげられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基 としては、たとえばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの 炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、

20 ジフェニルシリル基などの炭素原子数 $2 \sim 2002$ 置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリーn-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリーn-ブチルシリル基、トリーsec-ブチルシリル基、トリー tert-ブチルシリル基、トリーイソブチルシリル基、 tert-ブチルージメチルシリル基、トリーn-ペンチルシリル基、トリーn-ペキシルシリル基、

25 トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数 3 ~ 2 0 の 3 置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、 t e r t - プチルジメチルシリル基、又はトリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、 臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコ キシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラ ルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵又はR⁶におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1~20のアルコキシ基が好ましく、たとえばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ペンタデソキシ基、n-イコソキシ基などがあげられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、又

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

15

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵又はR⁶におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数 7~20のアラルキルオキシ基が好ましく、たとえばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル20)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)

ニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6ーテトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(n-プチルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ チルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ チルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ キルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ キルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ キルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ キンカチルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ キンカチルフェニル)メトキシ基、($n-\r$ テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、より好ましくはベンジルオキシ基である。

5

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 10 ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリールオキシ基 としては、炭素原子数6~20のアリールオキシ基が好ましく、たとえばフェノ キシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノ 15 キシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチル フェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2,3,4-トリメチルフェノ キシ基、2、3、5-トリメチルフェノキシ基、2、3、6-トリメチルフェノ 20 キシ基、2,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノ キシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチル フェノキシ基、2,3,4,6-テトラメチルフェノキシ基、2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、 nープロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、nープチルフェノキシ 基、sec-プチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシ 25 ルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テ トラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられる

これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 における 2 置換アミノ基と は2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては 、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル 基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、 10 n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フ ェニル基などの炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数7~10のアラル キル基などがあげられる。かかる炭素原子数1~10の炭化水素基で置換された 2置換アミノ基としては、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジー nープロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジーnーブチルアミノ基、ジ - s e c - ブチルアミノ基、ジー t e r t - ブチルアミノ基、ジーイソブチルア 15 ミノ基、tert-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、 ジ-n-オクチルアミノ基、ジ-n-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビ ストリメチルシリルアミノ基、ピスーtert-ブチルジメチルシリルアミノ基 などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。こ 20 れらの2置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原 子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ 基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基など で一部が置換されていてもよい。

置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、任意に結合して環を形成していて 25 もよい。

好ましいR'としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基及び置換シリル基をあげることができる。好ましいX'及びX'としては、それぞれ独立にハロ

ゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基及び2 置換アミノ基をあげることができ、更に好ましいものとしては、ハロゲン原子及 びアルコキシ基をあげることができる。

一般式[II] 又は[III] においてX³として示される元素の周期律表の第16 族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、 好ましくは酸素原子である。

一般式[I]で表される遷移金属錯体としては、たとえばメチレン(シクロペ ンタジエニル) (3.5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ 10) チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert ープチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ 15 ペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタ ニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチ ルー5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シク タニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジ 20 メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペ ンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ イド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル 25 -5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシ クロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)

チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-te rtーブチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチ レン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペ ンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 5 、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、メチレン (tertーブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(tert 10 ープチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチ ルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、メチレン(tertープチルシクロペンタジエニ ル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジク 15 ロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3-tert ープチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3tertープチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テト 20 ラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエ ニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー 5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチ 25 ルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)

(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル -5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチ ルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニ 5 ウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3tertーブチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリ メチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2 ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチルジメ 10 チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル 15) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、メチレン(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニ ウムジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert ープチルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(20 フルオレニル) (3-フェニルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(フルオレニル) (3-ト リメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチ 25 レン (フルオレニル) (3-tert-プチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-プチル) -5-クロロー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(

シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジク ロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tertーブチル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタ ジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3-フェニルー2) ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエ ニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3-ト リメチルシリルー5ーメチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソ プロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ 10 -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタ ジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジ メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチル シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウム 15 ジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル) (3-ter t ープチルー5 - メチル-2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロ ピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3 - t e r t - プチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム 20 ジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメ チルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロ ピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-メトキ シー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チ 25 タニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-プチルシクロペンタジエ ニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプ

ロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3-tertーブチル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブ チルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ 5 ソプロピリデン (tertーブチルシクロペンタジエニル) (3-tertーブ チルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、 イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチル シリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ デン(tertープチルシクロペンタジエニル)(3-tertーブチル-5-10 メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(te rtープチルシクロペンタジエニル) (3-tertープチルー5-クロロー2 フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシク ロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert 15 ープチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テト ラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フ エノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ 20 ソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル ジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソ プロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリルー 5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2 フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシク 25 ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チ タニウムジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエ

ニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプ ロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシ リルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ キシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ ソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブ チルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、 イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-トリメチル シリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリ 10 デン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(トリ メチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2 ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデ 15 ン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メ チルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレ ニル)(3-フェニルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピ リデン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー 20 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tert-ブチルー5-メトキシ -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ 25 イド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエ

ニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシ 5 リルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ レン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェ ノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル 10 - 5 - クロロー 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニ ウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3tertープチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ レン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2 15 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペ ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tertープチルジメ チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニ ルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチ 20 ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジフェニルメチレン(tertープチルシクロペンタジエニル)(3,5 25 ジメチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(tertープチルシクロペンタジエニル)(3-tertープチルー2-フェノ

キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロ ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタ ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(tertーブチルシクロペンタジエ ニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニル メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジ 5 メチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェ ニルメチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリ ルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ ン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-メ トキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(te 10 rt-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー2フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシ クロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-te r t ーブチルー2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン 15 (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチルー 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチル シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-ter t-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ 20 イド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメ チルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニ ルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5 ーメトキシー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2 25 ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリ ルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジ

クロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニル メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー 5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ)チ 5 タニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペン タジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル 10 (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン(フルオレニル)(3.5-ジメチル-2-フェノキシ)チタ ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブ 15 チルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオ レニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ クロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-フェニル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-t 20 ertープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フル オレニル) (3-tert-プチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル -5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合 25 物のチタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライ ドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス(ジメチルアミド)、ビス(ジエチルア

ミド)、ジーn-ブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物、(シ クロペンタジエニル)を(ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシク ロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチ ルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、又は(インデニル)に変更した化合 物、(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)を(2-フェノキシ)、(3-メチ 5 $\mathcal{N}-2-7$ ェノキシ)、(3,5-ジーtertーブチルー2-7ェノキシ)、 (3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-tert-ブチルジメ チルシリル-2-フェノキシ)、又は(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) に変更した化合物などといった一般式 [I] における J が炭素原子である遷移 金属錯体ならびに、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ 10) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル) (3-メ チルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペン タジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3 15 -tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3,5-ジ-tert-ブチル-2 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニ ル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリ 20 ルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-t ertーブチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー 25 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエ ニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチ

ルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエ ニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノ 5 キシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジーtert ープチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチル シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニ 10 ウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-te r t ープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-ト リメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フ 15 ェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエ ニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジアミル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシク ロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ 20 ル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5 ージメチルー2 ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n ープチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (25 3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジーtert

ーブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブ チルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル(n - ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メ 5 チルー3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(n-ブ チルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエ 10 ニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (tertーブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル(tertーブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t ertーブチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ) 15 チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(tert-ブチルシクロペンタジエ ニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (tertーブチルシクロペンタジエニル) (3-tertーブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(tertープチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジーtertープチルー2 20 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-プチルシ クロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(tertープチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(tertープチルシクロペンタジエニル)(25 5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 、ジメチルシリル(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-

ブチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3-tertーブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert - ブチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロ ペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペ ンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ10 イド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ ル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジーtert-ブチル-2 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロ ペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジ 15 クロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-te r t ープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(5-メチルー 3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メト 20 キシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチ ルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエ ニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニ 25 ウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (ト

リメチルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエ ニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(5 トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3.5-ジーtertーブチルー2 ーフェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシ クロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(10 3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-プチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tertーブチルー5-15 クロロー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチ ルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(2-フェノキシ)チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-メチル-2-フェノキシ 20)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3.5ージメチル) -2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル(インデニル)(3-tert-プチル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3. 5-ジーtert 25 ープチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデ ニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド 、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-

メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニ ル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5 3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 、ジメチルシリル(インデニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジ メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレ 10 ニル) (3-te.rtーブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジー t e r t ーブチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ 15 リル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメ チルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチル シリル(フルオレニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-20 プチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジアミル -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシ クロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや 25 、これらの化合物の(シクロペンタジエニル)を(ジメチルシクロペンタジエニ ル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル) 、(n-プロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピルシクロペンタジエニ

ル)、(secーブチルシクロペンタジエニル)、(イソブチルシクロペンタジエニル)、(tertーブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(フェニルシクロペンタジエニル)、(メチルインデニル)、又は(フェニルインデニル)に変更した化合物、(2ーフェノキシ)を(3ーフェニル2ーフェノキシ)、(3ートリメチルシリルー2ーフェノキシ)、又は(3ーtertーブチルジメチルシリルー2ーフェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリルをジエチルシリル、ジフェニルシリル、又はジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジブロミド、ジアイオダイド、ビス(ジメチルアミド)、ビス(ジエチルアミド)、ジー10 nーブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物といった一般式[I]におけるJが炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体があげられる。

一般式 [II] で表される遷移金属錯体としては、たとえば

15

 μ - π + π

 μ - オキソビス {イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2 - フェノキシ) チタニウムメトキシド 、

 μ - π + π

20 μ - オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル-5 - メチル-2 - フェノキシ) チタニウムメトキシド} 、

 μ - オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ)チタニウムクロライド}、

 μ - オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2 - フェ 25 ノキシ) チタニウムメトキシド}、

 μ - オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル- 5 - メチル- 2 - フェノキシ) チタニウムクロライド} 、

 μ - オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

- μ オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- $μ オキソビス { イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 フェノキシ) チタニウムメトキシド <math>$
 - μ オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
 - μ-オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3
- - μ-オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- 15 μ オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3 t e r t ブチルー5 メチルー2 フェノキシ) チタニウムクロライド} 、
 - μ π + π
- μ オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2 フェ 20 ノキシ) チタニウムクロライド}、
 - μ オキソビス $\{$ ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(2 フェ + ノキシ)チタニウムメトキシド $\}$ 、
 - μ オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3 t e r t ブチル 5 メチル 2 フェノキシ) チタニウムクロライド $\}$ 、
- 25 μ π + π + + π + π
 - μーオキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2

15

25

ーフェノキシ) チタニウムクロライド}、

 μ - オキソビス $\{$ ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2 - フェノキシ)チタニウムメトキシド $\}$ 、

 μ — オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 - tert — ブチルー5 — メチルー2 — フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ — オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 - tert — ブチルー5 — メチルー2 — フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 などがあげられる。

一般式 [III] で表される遷移金属錯体としては、たとえば

 $y = \mu - \lambda + y = \lambda \{ (1 + y)^2 + (1 + y$

 $y = \mu - \lambda + y = \lambda \left\{ - \lambda + y = \lambda - \lambda + y = \lambda \right\}$ $t_{\text{Le r t}} = \lambda + y = \lambda + y$

 $y = \mu - x + y = x$

20 $\ddot{y} - \mu - d + y \dot{y} = 1$ $(3 - t e r t - d + y \dot{y} - 1$ $(3 - t e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ $(3 - d e r t - d + y \dot{y} - 2$ (3 - d e r t - d e r t - d e r t - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r (3 - d e r t - d e r (4 - d e r t - d e r (4 - d e r) (4 - d e r)

 $\ddot{y} = \mu - d\tau + d\tau = 1$ $\dot{y} = \mu - d\tau + d$

 $y = \mu - \pi + y \forall x \{y \neq y \neq y \neq y \}$ $y = \mu - \pi + y \forall x \{y \neq y \neq y \neq y \}$ $y = \mu - \pi + y \forall x \{y \neq y \}$

5 $\ddot{y} = \mu - d + y = y = 1$ $\ddot{y} = 1$

上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体は、たとえばWO97/03992号公開明細書に記載の方法で製造できる。また上記一般式 [II] 又は [III] で表される遷移金属錯体は、上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体と1当量又は2当量の水とを反応させることにより製造できる。

(β) アルミニウム化合物について説明する。

10

アルミニウム化合物 (β) としては、下記 (β 1) \sim (β 3) から選ばれる1 種以上のアルミニウム化合物である。

- 15 $(\beta 1)$ 一般式 $E_a^1 A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物
 - $(\beta 2)$ 一般式 $\{-A \ | \ (E^i) O \}$ 。で示される構造を有する環状のアルミノキサン
 - $(\beta 3)$ 一般式 E^3 $\{-A 1 (E^3) O \}$ $A 1 E^3$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン
- 20 (但し、 E^1 、 E^2 、及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっていてもよい。 Zは水素原子又はハロ ゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっていてもよい。 aは 0 < a \leq a < a < a < > <math>a < > <math>> > <math>a < > <math>> > <math>a < > <math>> > <math>a < > <math>> > <math>a < > <math>a < > <math>a > <math>a < > <math>a > a > <math>a > <math>a > a

 E^1 、 E^2 、又は E^3 における炭化水素基としては、炭素数 $1\sim 8$ の炭化水素基 25 が好ましく、アルキル基がより好ましい。

一般式 $E_a^1 A + Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物 (β 1) の具体例 としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルア

ルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリ アルキルアルミニウム:ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウ ムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウム クロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムク ロライド;メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド 5 、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、 ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド:ジ メチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロ ピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジへ キシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を 10 例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好 ましくは、トリエチルアルミニウム、又はトリイソブチルアルミニウムである。 $\{-AI(E^1) - O-\}$ 、で示される構造を有する環状のアルミノキ サン $(\beta 2)$ 、一般式 E^3 $\{-A1(E^3)-O-\}$ $A1E^3$ で示される構造 を有する線状のアルミノキサン (β3)における、E²、E³の具体例としては、 15 メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基 、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示す ることができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましく は、E¹及びE³はメチル基、又はイソブチル基であり、bは2~40、cは1~ 20 40である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限 はなく、公知の方法に準じて作ればよい。たとえば、トリアルキルアルミニウム (たとえば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤 (ベンゼン、脂肪 族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム (たとえば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金 属塩 (たとえば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が例示できる。

(γ) ホウ素化合物について説明する。

25

ホウ素化合物(γ)としては、(γ 1)一般式 BQ'Q'Q'Q'で表されるホウ素化合物、(γ 2)一般式 G'(BQ'Q'Q'Q'Q') で表されるホウ素化合物、(γ 3)一般式 (L-H) + (BQ'Q'Q'Q') で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

5 一般式 BQ¹Q²Q³で表されるホウ素化合物(γ1)において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q¹~Q³はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていてもよい。Q¹~Q³は好ましくは、ハロゲン原子、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1~20個の炭素原子を含むアルロゲン化炭化水素基、1~20個の炭素原子を含むアルコキシ基又は2~20個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましいQ¹~Q³はハロゲン原子、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、又は1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。更に好ましくはQ¹~Q⁴は、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1~20のフッ素化アリール基である。

化合物(γ1)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,5,6ーテトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4,5ートリフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5ートリフルオ20 ロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4ートリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等があげられるが、最も好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

一般式 G^+ $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 $(\gamma 2)$ において、 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1\sim Q^4$ は上記の $(\gamma 1)$ における $Q^1\sim Q^3$ と同様である。

一般式 G⁺ (BQ¹Q²Q³Q⁴) ⁻ で表される化合物における無機のカチオンであるG⁺の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニ

ウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである G^+ としては、トリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。 G^+ として好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。($BQ^1Q^2Q^3Q^4$) としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2、3、5、6ーテトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2、3、4、5ーテトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3、4、5ートリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2、3、4ートリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2、3、4ートリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3、5ービストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどがあげられる。

10 これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'ージメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5ービストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどをあげることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

また、一般式(L-H) $^+$ ($BQ^1Q^2Q^3Q^4$) で表されるホウ素化合物(γ 3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、(L-H) $^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1\sim Q^4$ は上記のルイス酸(γ 1)における $Q^1\sim Q^3$ と同様である。

20

25

一般式(L-H) $^+$ ($BQ^1Q^2Q^3Q^4$) $^-$ で表される化合物におけるブレンステッド酸である(L-H) $^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N,N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどがあげられ、($BQ^1Q^2Q^3Q^4$) $^-$ としては、前述と同様のものがあげられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペ

ンタフルオロフェニル) ボレート、トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ キス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジメチル アニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチ 5 ルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ ート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメ チルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフル オロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフ ルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフル 10 オロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペ ンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテト ラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどをあげることができるが、最も 好ましくは、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェ ニル) ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタ 15 フルオロフェニル) ボレートである。

共重合に際しては、遷移金属錯体(α)と、上記(β)及び/又は上記(γ)とを用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。(α)、(β)2成分よりなるオレフィン重合用触媒を用いる際は、(β)としては、前記の環状のアルミノキサン(β 2)及び/又は線状のアルミノキサン(β 3)が好ましい。また他に好ましいオレフィン重合用触媒の態様としては、上記(α)、(β)及び(γ)を用いてなるオレフィン重合用触媒があげられ、その際の該(β)としては前記の(β)が使用しやすい。

20

各成分の使用量は通常、(β)/(α)のモル比が $0.1\sim10000$ で、好 ましくは $5\sim2000$ 、(γ)/(α)のモル比が $0.01\sim100$ で、好ましくは $0.5\sim10$ の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

各成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器

に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、 (α) が、通常 $0.01\sim500\mu$ mol/gで、より好ましくは、 $0.05\sim100\mu$ mol/g、更に好ましくは、 $0.05\sim50\mu$ mol/g、(β) が、Al原子換算で、通常 $0.01\sim10000\mu$ mol/gで、より好ましくは、 $0.1\sim5000\mu$ mol/g、更に好ましくは、 $0.1\sim2000\mu$ mol/g、(γ) は、通常 $0.01\sim500\mu$ mol/gで、より好ましくは、 $0.05\sim200\mu$ mol/g、更に好ましくは、 $0.05\sim100\mu$ mol/gの範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

10 オレフィン系共重合体を製造するには、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。重合温度は、-50~200℃の範囲を取り得るが、特に、-20~100℃の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧~60kg/cm²Gが好ましい。重合時間は、一般的に、使用する触媒の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間~20時間の範囲を取ることができる。また、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

20

25

5

続いて本発明において新規なオレフィン系共重合体と熱可塑性樹脂から導かれる、熱可塑性樹脂組成物について説明する。

本発明における熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂1~99重量%及び(ii)本発明のオレフィン系共重合体99~1重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。好ましくは、(i)熱可塑性樹脂5~95重量%及び(ii)本発明のオレフィン系共重合体95~5重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、より好ましくは(i)熱可塑性樹脂10~90重量%及び(ii)本発明のオ

レフィン系共重合体 90~10重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、更に好ましくは(i)熱可塑性樹脂15~85重量%及び(ii)本発明のオレフィン系共重合体 85~15重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、特に好ましくは(i)熱可塑性樹脂20~80重量%及び(ii)本発明のオレフィン系共重合体 80~20重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられる成分(i)は、熱可塑性樹脂である。(i)は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリー4ーメチルーペンテンー1系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。好ましくは(i-1)ポリオレフィン系樹脂である。より好ましくは(i-2)炭素数2以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、(i-3)炭素数3以上脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、(i-4)ポリプロピレン系樹脂である。

(i-4)ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等広範な構造のものが使用可能である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

20

(i-4) ポリプロピレン系樹脂の結晶性の指標としては、たとえば、融点、 結晶融解熱量などが用いられ、融点は80% - 176%、結晶融解熱量は30J $/g \sim 120J/g$ の範囲にあることが好ましい。更には、融点は120% - 1

76 \mathbb{C} 、結晶融解熱量は60 J \mathbb{Z} g \sim 120 J \mathbb{Z} g の範囲にあることが好ましい 。結晶の融点が低すぎる、もしくは融解熱量が低すぎると、得られる熱可塑性樹 脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性が低下する場合がある

5 (i-4)ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわ ゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグ ラー・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周 期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒 を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み 合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独 重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンか ら選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって 共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いる ことも可能である。

10

15

20

25

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟 性、透明性、難白化性、耐傷つき性及びに優れた性能バランスを要求される場合 には、(i)が、(i-6)主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレ ン炭素が15個以上、205個以下であるポリプロピレン系樹脂であることが好 ましい。より好ましくは、主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレン 炭素が25個以上、155個以下であり、更に好ましくは、35個以上、105 個以下である。(i-6)が該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及 び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性 に劣る場合がある。(i-6)中に所定量の2連鎖以上のメチレン炭素を含有さ せる為には、プロピレンにエチレンを共重合させる方法や、プロピレンの尾尾結 合を発生させる方法があげられる。(i-6)の主鎖1000個の炭素連鎖中含 まれるに2連鎖以上のメチレン炭素の含有量は、'3C-NMRやIRなどを用い ることにより測定できる。¹³C-NMRやIRの解析方法は、たとえば、新版高

分子分析ハンドブック I. 2. 3 (1995年) に記載されている。

5

10

20

25

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐衝撃性及び難白化性に優れる性能を要求される場合には、(i)が、(i -7)エチレンとプロピレンを 2 段階以上の多段で共重合させることにより得られるポリプロピレン系樹脂組成物であることが好ましい。より詳細には、(i -7)は第一段階においてプロピレンの単独重合体又はエチレン含有量が 5. 0 重量%以下のエチレンープロピレン共重合体を得、第二段階以降においてエチレン含有量が 7 ~ 8 5 重量%のエチレンープロピレン共重合体を得、かつ第一段階で得られる重合体と第二段階以降で得られる重合体の重量比が 3 0 / 7 0 ~ 9 0 / 1 0 である。(以下、第一段階の重合で得られるプロピレンの単独重合体又はエチレンープロピレン共重合体を「共重合体 1」と記すことがある。また、第二段階以降の共重合において得られるエチレンープロピレン共重合体を「共重合体 2 」と記すことがある。)

共重合体-1のエチレン含有量は5.0重量%以下であることが好ましい。エ 15 チレン含有量が5.0重量%を超えると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用い て得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性 が劣る場合がある。

共重合体-2のエチレン含有量は7~85重量%であることが好ましい。エチレン含有量が過少であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物が難白化性に劣る場合があり、一方エチレン含有量が過多であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐衝撃性が低下する場合がある。

共重合体-1と共重合体-2の重量比は30/70~90/10である。共重合体-1が過少(共重合体-2が過多)であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が充分な難白化性を得ることができない場合があり、一方共重合体-1が過多(共重合体-2が過少)であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られ

る熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐衝撃性が充分 でない場合がある。

なお、共重合体-1及び共重合体-2は、プロピレン及びエチレン以外の $\alpha-1$ オレフィン(たとえば、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1など)の1種以上を少量、たとえば $1\sim5$ 重量%程度含有させたものでも構わない。

5

上記のポリプロピレン系樹脂としては、「ブロックポリプロピレン」又は「ハインパクトポリプロピレン」と俗称されることがあり、市販の該当品を使用することができる。

(i-8)のJIS K6301に準拠し測定されたJIS A硬度は、好ま しくは70~97、更に好ましくは75~97である。該硬度が過小であると、 得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐熱性に 劣る場合があり、一方該硬度が過大であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び 、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に劣る場合がある。

(i-8)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は、好ましく は50~500MPaであり、更に好ましくは55~450MPaである。該曲 げ弾性率が過小であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると、 得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に 劣る場合がある。

25 (i-8)の共重合体を構成する各モノマー成分としては、エチレンに基づく モノマー単位が $1\sim 8$ 5 モル%、プロピレンに基づくモノマー単位が 9 9 ~ 1 5 モル%のものが好ましく、エチレン、プロピレン以外の α - オレフィン、たとえ

ば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、又は1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデンー2-ノルボルネン,7-メチル-1,6-オクタジエン,などの非共役ジエンモノマーを5モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

5 また、(i-8)は、上記モノマーの他に官能基を有するモノマーを共重合したものでもよい。かかる官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、エステル基などがあげられる。このようなモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアクリレート、(無水)マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどがあげられる。また、プロピレンーエチレン共重合体を変性して上記官能基を導入してもよい。

(i-8) としては、ランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等があげられ、重合方法としては、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができる、また、かかる重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

15

なお、(i-8)プロピレン-エチレン共重合体としては、該当する市販品を 使用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が引張伸20 び、柔軟性、透明性及び加工性に優れる性能を要求される場合には、(i-8)、(ii)に加えて、更に、(i-9) JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率が550~1800MPaであるポリオレフィン系樹脂を含有してもよい。

(i-9)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は550~1 800MPaであり、好ましくは600~1800MPaである。該曲げ弾性率 が過小であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成 型体が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると得られる熱可

塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に劣る場合がある。(i-9) を用いる場合の使用量は、((i) 及び(i-8) の合計量) / (i-9) の量の重量比で、 $30/70\sim99/1$ であることが好ましい。この範囲で(i-9) を用いることにより得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性と強度のバランスを良好にすることができる

5

10

15

20

25

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性、柔軟性に優れる性能を要求される場合には、(i)が(i -10)ポリブテン系樹脂であることが好ましい。(i -10)は、公知技術によりチーグラー・ナッタ型触媒、又はメタロセン系触媒を用いて合成されたポリブテン単独重合体樹脂あるいはポリブテン共重合体樹脂であり、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が $30\sim130$ であることが好ましく、さらに好ましくは $40\sim130$ で、特に好ましくは $50\sim130$ である。該融点が低すぎると、該ポリブテンを用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性や強度が劣る場合がある。示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

(i-10) は、1-プテンと、エチレンあるいは炭素数 $3\sim 8$ の α 一オレフィンを共重合することで得られ、好ましい α 一オレフィンとしてプロピレン、1 ーへキセン、1-オクテンなどがあげられる。これらの α 一オレフィンの割合は、5 0 重量%以下のものが用いられ、好ましいのは 0 . $5\sim 4$ 0 重量%、特に好ましいのは $1\sim 3$ 0 重量%である。なお、(i-10) は、市販品を使用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性、柔軟性に優れる性能を要求され、更に、強度及び耐熱性を要求される場合には、(i-10)ポリプテン系樹脂、(ii)に加え、更に(i-4)ポリプロピレン系樹脂を含有してもよく、(i-10)1~98重量%、(ii)1~98

重量%及び(i-4)1~98重量%を含有することが好ましい。更には(i-10)5~90重量%、(ii)5~90重量%及び(i-4)5~90重量%を含有することが好ましい。(ii)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び透明性が劣る場合があり、一方、(ii)が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性や強度が劣場合がある。(i-10)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び、透明性が劣る場合があり、一方、(i-10)が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の強度及び、耐熱性に劣り場合がある。(i-4)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性及び強度が劣る場合がある、一方、(i-4)ポリプロピレン系樹脂が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性及び透度が劣る場合がある。

(i-4)ポリプロピレン系樹脂が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び透明性が劣る場合がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性 15 、耐熱性に優れる性能を要求され場合には、(i)として環状オレフィン系樹脂 (i-5)を用いることも可能である。

(i-5)は、公知技術によりチーグラー・ナッタ型触媒、又はメタロセン系 触媒を用いて合成された環状オレフィン単独重合体樹脂あるいは環状オレフィン 共重合体樹脂である。環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-20 メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5 ,6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5 ,5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒド 25 ロナフタレン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3

-3334, 4, 5, 8-334, 4, 4, 4, 5, 8, 8ーオクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2 , 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-xd, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ ナフタレン、2-7ルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4 a 5 , 5, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、1, 5 - ジメチル-1, 4, 5, 8 2-2-2-18、8a-オクタヒドロナフタレン、2、3-ジクロロ-1, 4、5、8-ジメ9/-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a -110 $y\vec{J}+y-1$, 4, 5, $8-\vec{y}+\vec{y}-1$, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a -オクタヒドロナフタレン、1、2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロ ノルボルネン、5、5 - ジクロロノルボルネン、5 - フルオロノルボルネン、5 , 5, 6-トリフルオロー6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメ チルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5,6-ジカルボキシルノルボ 15 ルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボ ルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテ ン、3、4-ジメチルシクロペンテン、3、5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチ ルシクロヘキセン、3、4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセ 20 ン、シクロヘプテン等が例示される。

(i-5) は、環状オレフィンと、エチレンあるいは炭素数 $3\sim 8$ の α 一オレフィンを共重合することで得られ、好ましい α 一オレフィンとしてプロピレン、1 ープテン、1 ーヘキセン、1 ーオクテンなどがあげられる。これらの α 一オレフィンの割合は、5 0 重量%以下のものが用いられ、好ましいのは 0 . $5\sim 4$ 0 重量%、特に好ましいのは $1\sim 3$ 0 重量%である。

25

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(i)1~99重量%、(ii)99~1重

量%からなり、((i) + (ii) = 100重量%とする。)、好ましくは(i) 5~90重量%及び(ii) 95~10重量%であり、より好ましくは(i) 10~80重量%及び(ii) 90~20重量%であり、更に好ましくは、(i) 15~70重量%及び(ii) 85~30重量%であり、特に好ましくは、(ii) 20~60重量%及び(ii) 80~40重量%である。(i) が過少((ii) が過多) であると柔軟性に劣る。一方、(ii) が過多((i) が過少) であると強度が不足する。

5

10

15

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1 mm厚プレス成形シートのJIS K71 05に準拠して測定したヘーズが75%以下であることが好ましい。好ましくは、70%以下、より好ましくは、65%以下、更に好ましくは、60%以下、特に好ましくは55%以下である。該範囲を外れると、熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷付性に劣る場合がある。なお、1 mm厚プレス成形シートは、熱可塑性樹脂組成物に含まれる、熱可塑性樹脂のJIS試験方法に記載される試験片の作成方法に準じて成形されたプレス成形シートでなければならない。たとえば、熱可塑性樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂であれば、JIS K 6758に記載の方法に準じて成形されたプレス成形シートを使用しなければならない。成形したシートは気泡、ごみの混入等の外観に注意し、それらが存在する部分は、評価には使用しない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚プレス成形シートの50℃、100時間耐熱試験後のJIS K7105に準拠して測定したヘーズが90%以下であることが好ましい。耐熱試験温度は、好ましくは70℃、より好ましくは80℃、更に好ましくは90℃、特に好ましくは110℃である。該範囲を外れると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性が劣る場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートとしては上記のプレス成形法で得られたもの使用しなければならない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚成形シートの50℃、100時間耐

熱試験前後のJIS K7105に準拠して測定した Λ -ズ値差(Δ Λ -ズ)が40以下であることが好ましい。より好ましくは35以下、更に好ましくは30以下、特に好ましくは25以下、最も好ましくは20以下である。また耐熱試験温度は、好ましくは70℃、より好ましくは80℃、更に好ましくは90℃、特に好ましくは110℃である。該範囲を外れると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性が劣る場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートは上記のプレス成形法で得られたもの使用しなければならない。また、1mm厚成形シートの50℃、100時間の耐熱試験は、たとえば、試験温度50℃、試験時間100時間とする以外は、JIS K6301「6.

10 老化試験」の空気加熱老化試験(6.3)に準拠して実施しなければならない。 試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接 触しあったり、試験機構内の壁のどの部分にも触れたりしないようにしなければ ならない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、JIS K7203に準拠し測定された曲げ 15 弾性率(Ub(MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

 $Ub \le 1.5 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$

5

より好ましくは、Ub≦1. 4×Sb×(Tb/100)³.³

更に好ましくは、Ub≤1. 3×Sb×(Tb/100)^{3.3}

特に好ましくは、 $Ub \le 1$. $2 \times Sb \times (Tb/100)$ 3.3 である。

20 上記範囲を外れると、熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、Sbは(a)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、Tbは熱可塑性樹脂組成物中の(a)の添加重量部数(%)を表す。

25 更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、該組成物を用いて、後述の条件にしたがって成形して得た、表面グロス2以下のシボ模様付き成形シートを110℃、100時間の耐熱試験に供した場合に、試験前後のグロス値変化が1以下となる

ことを特徴として有する熱可塑性樹脂組成物であり、グロス変化値が該範囲以上になると、熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状の悪化(べたつき等)を引き起こすことがある。なお、表面グロス2以下のシボ模様付き成形シートの110℃、100時間の耐熱試験は下記の方法で実施する。グレンC皮シボ模様付き1mm厚プレス成形シート(15cm角)をプレス成形機を用いて下記方法にて測定した皮シボ模様付き表面グロス値が2以下となるよう作成する。なお、プレス成形は上下板200℃、5kg/cm²・Gで5分間加熱溶解後、同型の成形機で加圧冷却(50kg/cm²・G、上下板水冷)にて行う。このシートを5cm×3cmに切断し、槽内温度が110℃に設定されたタバイ社製ギヤーオーブン(PHH型)内に皮シボ模様付き表面が上面になるよう配置し、100時間放置し、試験前後のプレス成形シートの皮シボ模様付き表面をスガ試験機製デジタル変角光沢計(UGV-5DP型)を用いて、入射角/受光角それぞれ60°に設定し、表面グロス値を測定する。なお、すべてのグロス測定はサンプルのを室温まで冷却した後に行う。

15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必須成分である(i)熱可塑性樹脂及び(ii)本発明オレフィン系共重合体に加え、本発明の目的を損なわない範囲において、下記(iii)~(v)から選ばれる1種類以上の成分を含有することもできる。

(i i i):ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化 20 合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体

(iv): (iii)の水素添加物

5

10

(v): JISK 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.1MP a以上であるエチレン系重合体

(i i i) は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックと共役ジエン 25 化合物を主体とする重合体プロックとからなるプロック共重合体である。ビニル 芳香族化合物を主体とする重合体プロックは、ビニル芳香族化合物を主体として 含有し、その他の構成成分として共役ジエン化合物などを含有する重合体プロッ

クである。ビニル芳香族化合物としてはスチレン、αーメチルスチレン、pーメチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、pーtertーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、スチレンである。該重合体ブロックにおけるビニル芳香族化合物の含有量は60~99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の機械的強度が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の機械的強度が劣る場合がある。

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、共役ジエン化合物を主体として含有し、その他の構成成分としてビニル芳香族化合物などを含有する重合体ブロックである。共役ジエン化合物としては1、3ーブタジエン、イソプレン、2、3ージメチルー1、3ーブタジエン、2ーネオペンチルー1、3ーブタジエン、2ークロロー1、3ーブタジエン、2ーシアノー1、3ーブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖及び側鎖共役ヘキサジエンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、1、3ープタジエン、イソプレンである。該重合体ブロックにおける共役ジエン化合物の含有量は60~99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の機械的強度が劣る場合がある。

(i i i) は、具体的には一般式: (cH-cS) n、(cH-cS) n-c H、(cH-cS) n-X (式中、cHはビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロック、cSは共役ジエン化合物を主体とする重合体プロック、Xはカップリング剤残基、<math>nは1以上の整数である。) で表される。

25

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体と

する重合体ブロックとからなるブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック/共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの含有比率は2/98~50/50であることが好ましい。該比率が過小であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の弾性が低く、高弾性が得られない場合があり、一方該比率が過大であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合がある。

5

10

15

20

25

(iii)を得るには、たとえば、一般に有機溶媒中で、有機リチウム化合物 等の重合開始剤を用いて、まずブロック c H Z はブロック c S を重合し、続いて ブロックcS又はブロックcHを重合すればよい。ブロックcHあるいはブロッ クcSのどちらを先に重合してもよい。またこれらの操作を繰り返すことで、(c H-cS) nブロック共重合体(nは1以上の整数である。) を得ることもで きる。また、有機溶媒中で、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用いて、プロ ックcHを重合し、続いてブロックcSを重合し、更にブロックcHを重合する ことで、cH-cS-cHブロック共重合体を得ることができる。これらの操作 を繰り返すことで、(cH-cS)n-cSブロック共重合体(nは1以上の整数である。)を得ることもできる。このようにして得られる(cH-cS)nブ ロック共重合体に、カップリング剤を添加することにより、(cH-cS)n-Xブロック共重合体(Xはカップリング剤残基、nは1以上の整数である。)を 得ることもできる。カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベ ンゼン、テトラクロロシラン、プチルトリクロロシラン、テトラクロロスズ、ブ **チルトリクロロスズ、ジメチルジクロロシラン、テトラクロロゲルマニウム、1** , 2 - ジプロモエタン、1, 4 - クロロメチルベンゼン、ビス (トリクロロシリ ル) エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベ ンゼントリイソシアネートなどをあげることができる。なお、 (i i i) のビニ ル芳香族化合物を主体とする重合体プロックと共役ジエン化合物を主体とする重 合体プロックとからなるプロック共重合体としては、該当する市販品を用いるこ ともできる。

(i v)は、上記(i i i)の水素添加物である。(i v)を得るには、たとえば、上記(i i i)を、不活性溶媒中に溶解し、 $20\sim150$ $^{\circ}$ $^{$

5

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟 性及び機械的強度に優れる性能を要求される場合には、(i)1~98重量%、

10 (i i) 1~98重量%及び(i i i) 及び/又は(i v) 1~98重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i) 5~90重量%、(i i) 5~90重量%及び(i i i i) 及び/又は(i v) を5~90重量%含有することが好ましい。

(v) はJIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.1MP a以上であるエチレン系重合体である。(v)の具体例としては、低密度ポリエ 15 チレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン 、高密度ポリエチレン及びエチレンを含む共重合体、すなわち、エチレンとプロ ピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン 、1-オクテン等の $\alpha-$ オレフィン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジ エン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン、アクリル酸、メ 20 タクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマ ル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチル メタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又は メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸の ビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノ 25 マーとの共重合体又は多元共重合体が例示できる。これらの重合体又は、共重合 体は2つ以上の混合物でも良い。更に、(v)は好ましくは、エチレン含量が8

0モル%以上のエチレン系重合体である。

5

10

15

20

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i) $1\sim98$ 重量%、(i i) $1\sim98$ 重量%及び(V)を $1\sim98$ 重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i) $5\sim90$ 重量%、(i i) $5\sim90$ 重量%及び(V)を $5\sim90$ 重量%含有することが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟性、機械的強度及び耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i)1~97重量%、(ii)1~97重量%、(ii)及び/又は(iv)1~97重量%及び(v)を1~97重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i)5~85重量%、(ii)5~85重量%、(iii)及び/又は(iv)を5~85重量%及び、(v)を5~85重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、必須の成分である(i)及び(i i)に加えて、必要に応じて(i i)以外のゴム成分、たとえば、天然ゴム、ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、ポリアクリロニトリルゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、部分水添アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコンゴム、ウレタンゴム、イソブチレンーイソプレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソブチレンーイソプレン共重合体ゴム等を適宜配合することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体は、必要 に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋 、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行うこともできる。架橋剤としては、ゴム の加硫に一般的に用いられている架橋剤を用いることができ、硫黄、フェノール

樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、p-キノンジオキシム又はビスマレイミド系の架橋剤などを例示することができる。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用してもよい。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイドなどの酸化剤を用いることができる。また分散剤として酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などを併用してもよい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウムなどが用いられ、好ましくは酸化亜鉛又は酸化マグネシウムである。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤の存在下で動的架橋して架橋物を得ることができる。

5

10 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帯電防止剤、スリップ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などの添加剤を適宜配合することができる。

15 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤等を適宜配合することができる。

20 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、難燃剤を適宜配合することができる。難燃剤の具体例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、グァニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリりん酸アンモニウム、エチレンピストリス(2ーシアノエチル)ホスフォニウムクロリド、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(オーシー・カリス(オーシー・カリス)の必要エステル及びりん化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロ

シクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジ ブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミ ド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示することができる。

5

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として発泡剤を配合し、スポンジ製品を提供することができる。発泡剤の具体例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の幹発泡剤、N, N'ージニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、アゾカルボナミド、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルフォニルヒドラジン、 p, p'ーオキシビス (ベンゼンスルフォニルヒドラジド)、トルエンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導体等のスルフォニルヒドラジド等が例示できる。また発泡加工には適宜発泡助材を用いることができる。発泡助材の具体例としては、サリチル酸、尿素及びその化合物等を例示することができる。

本発明に熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、高周波加工助材として、極性ポリマーを添加することができる。極性ポリマーの具体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は、多元共重合体が例示できる。

25 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、必 須の成分である(i)及び(ii)に加えて、必要に応じて他の樹脂成分たとえ ば、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェ

ノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソプレン系樹脂などを適宜配合することができる。ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、部分及び完全水添ロジン、これら各種ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、エチレングリコールエステル、メチルエステルなどのエステル化物、更には、不均化、フマール化、ライム化あるいはこれらを適宜組み合わせたロジン誘導体があげられる。ポリテルペン系樹脂としては、αーピネン、βーピネン、ジペンテンなどの環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体及び上記の各種のテルペンとフェノール、ピスフェノールなどのフェノール系化合物との共重合体であるαーピネンーフェノール樹脂、ジペンテンーフェノール樹脂、テルペンービスフェノール樹脂などのテルペンーフェノール系樹脂、更には上記各種テルペンと芳香族モノマーとの共重合体である芳香族変性テルペン樹脂があげられる。合成石油樹脂としては、ナフサ分解油のC。留分、C。~C」留分及びその他オレフィン系留分の単独重合体あるいは共重合体及びこれら重合体の水添

15 環族共重合樹脂などがあげられる。

更に、上記の各種のナフサ分解油と前記の各種テルペンとの共重合体やその水 添物である共重合系石油樹脂などもあげられる。ここでナフサ分解油のC。留分 としては、イソプレン、シクロペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどのメチルブテン類、1-ペンテン 、2-ペンテンなどのペンテン類、ジシクロペンタジエンなどが好ましく、C。 ~C₁₁ 留分としてはインデン、スチレン、ο-、m-、p-ビニルトルエン、α-、β-メチルスチレンなどのメチルスチレン類、メチルインデン、エチルインデン、ビニルキシレン、プロペニルベンゼンなどが好ましく、その他オレフィン 系留分としてはブテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ブタジエン、オクタジ エンなどが好ましい。

物である脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族一脂

フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール樹脂、アルキルフェノールと アセチレンとの縮合によるアルキルフェノール-アセチレン樹脂及びこれらの変

性物があげられる。ここで、これらフェノール系樹脂としては、フェノールを酸 触媒でメチロール化したノボラック型樹脂、アルカリ触媒でメチロール化したレ ゾール型樹脂のいずれであってもよい。

キシレン系樹脂としては、m-キシレンとホルムアルデヒドから成るキシレン - ホルムアルデヒド樹脂、これに第3成分を添加、反応させた変性樹脂などがあ げられる。

スチレン系樹脂としては、スチレンの低分子量品、 α - メチルスチレンとビニルトルエンとの共重合樹脂、スチレンとアクリロニトリルとインデンとの共重合樹脂などがあげられる。

10 イソプレン系樹脂としては、イソプレンの二量化物である C₁₀ 脂環式化合物と C₁₀ 鎖状化合物を共重合して得られる樹脂などがあげられる。

上記各種粘着性付与樹脂のなかで、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂などが好ましく、これらのなかで、脂肪族及び/又は脂環族構造を有するものが、得られるオレフィン系共重合体組成物を用いて成形した成形品の透明性の点からより好ましい。ここで脂肪族及び/又は脂環族構造を有する粘着性付与樹脂として特に好ましいものとして、ロジン系樹脂では部分及び完全水添ロジンとそれらの誘導体、ポリテルペン系樹脂では環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体、合成石油樹脂では脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族一脂環族共重合樹脂、ナフサ分解油と各種テルペンとの共重合体の水添物があげられる。これらの樹脂成分はは単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。なお、樹脂成分としては、該当する市販品を使用することができる。

15

20

25

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる層を含んで構成される層を少なくとも1層有する、2層以上の多層積層体として使用することができる。かかる積層体としては、各層を構成する材料が相互に同じでも、異なっていてもかまわなく、かかる各層を構成する材料としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の公知の熱可塑性樹脂、ゴム、その他の成分から選択することが可能である。かかる材料のうちの熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系

20

25

樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペン テン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合 体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタク リル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ カーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、等々から 5 選択して用いることができ、ゴムとしては、本発明の共重合体以外の各種ゴム成 分が例示され、例えば、エチレン $/\alpha$ - オレフィン系共重合体ゴムエチレン $/\alpha$ オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴム、水添スチレン系ゴム 、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、その他の成分としては、織布、 不織布等から選ばれる材料、各種安定剤、各種添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤 10 、難燃剤、高周波加工助材、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂 、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソプレン系樹脂 等が挙げられ、これらを適宜配合することができる。また、本発明の熱可塑性樹 脂組成物を含む各種の材料は、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架 橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行ったものや、発泡剤 15 を配合し、スポンジ製品としたものであってもよい。なお、多層体の層間には必 要に応じて接着性付与の為の接着剤を挿入してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を得る方法として、上記で説明した各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り装置としては、密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガスによって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混練り温度は、混合された構成成分のすべてが溶融する温度であり、通常160~250℃とされ、好ましくは180~240℃とされる。混練り時間は、混合された構成成分の種類、量及び混練り装置の種類に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練り装置を使用する場合には、通常、約3~10分程度とされる。なお、混練り工程においては、各構成成分を一括して混練りしても

よく、また一部の構成成分を混練りした後、残部の構成成分を添加して混練りを 継続する多段分割混練り法を採用することもできる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、移送や輸送の点からペレット性状であること が好ましい。熱可塑性樹脂組成物のペレット化の方法としては、既知の技術を例 示することができるが、たとえば、(i)熱可塑性樹脂と(i i)オレフィン系 5 共重合体を均一に溶融混合し押出機にて押出した後、ホットカットやストランド カットすることで、球状、円柱状、レンズ状のペレットが得られる。この場合、 カットは水中、空気中などの気流中いずれで実施してもよい。また、ストランド 外層と内層を別のポリマーで構成することができる装置を持った装置を使用すれ 10 ば、外層に(i)熱可塑性樹脂、内層に(ii)オレフィン系共重合体を配する 二重構造のストランドをカットが可能となり、互着性の低いペレットを供給でき る点で効果的である。また、(i)熱可塑性樹脂と(ii)オレフィン系共重合 体を均一に溶融混合した後、ロール等でシート状に成形しシートペレタイス機を 使用することで、立方体状のペレットが得られる。大きさとしては、ペレットの 最長部分の長さが3cm以下が好ましい。これを超える大きさのペレットの場合 15 、計量誤差が大きくなる場合が有る。

本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるペレットは、その表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、ステアリン酸及びポリオレフィンパウダーのうちの一種類又は二種類以上が打粉さえているものであることが、ペレットの20 互着によるのブリッジ現象の抑制の観点から好ましい場合がある。打粉量はペレットのサイズや形状に応じて必要量添加すればよいが、通常熱可塑性樹脂組成物ペレットに対して、0.05~3重量部添加することが好ましい。添加量が少なすぎると、互着を抑える効果が低く、多すぎると、物性低下及び製造コスト上昇の原因となる。

25 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形、異型押出成形、多色押出成形、被 ででは、かって、別では、対しな形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、カ レンダー成形、練加工、インフレーション等の公知の方法によって、パイプ、継 手等の各種成形体や、フィルム、シート、ホース、チューブ等に一次加工される。たとえば、粉末成形法の例としてはスラッシュ成形法、流動浸せき法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法等があげられる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品は、塗装、蒸着等の公知の表面処理を施すことができる。また、上記の一次加工品は、更に曲げ、切断、裁断、切削、打抜、絞り、彫刻、プレス加工、ホットスタンピング、高周波加工、超音波加工、ラミネート、縫製/巻縫/手編、真空成形、圧空成形、接着、溶接、植毛、ライニング加工、スリット加工、印刷等を経て製品化することができる。

5

本発明の基材フィルム又はシートは無色透明であってもよいが、上記原材料を 10 着色し、又は印刷を施すなどして、種々の用途に供することができる。

本発明の基材シート又はフィルムの製法は特に限定されないが、例えば各成分をドライブレンド又は、通常の混練装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練した後、インフレーション法やT型ダイスによる押し出し法、1軸延伸法、2軸延伸法、カレンダーロール等によって、単層、積層フィルム、シートとして調製することもできる。得られるフィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは0.02~2mm、さらに好ましくは0.03~0.2mm程度が好ましい

また、本発明の基材フィルム又はシートは、その少なくとも一つの面に粘着剤 履を設けてなる粘着シート又はフィルムを提供することができる。この粘着剤は 特に限定されず、例えば天然ゴム、エチレンーαーオレフィン共重合体、アタク チックポリプロピレン、プロピレンーαーオレフィン共重合体、エチレン一酢酸 ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエ ーテル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、スチレン系ブロック共重合体、 ポリイソブチレン・ブチルゴム系、ポリイソプレン系等のゴム系粘着剤、アクリ ル系モノマーを重合させたグラフト重合体や、2-エチルヘキシルアクリレート 、ブチルアクリレートを主モノマーとした共重合体等のアクリル系粘着剤、シリ

コーン系粘着剤等、これらの溶剤型、無溶剤型、エマルジョン型、水溶性型等の粘着剤が使用できる。粘着剤の厚さは通常 0.001~0.2 mm程度が好ましい。また、軟化剤、光安定剤(紫外線吸収剤、消光剤など)、酸化防止剤、防錆剤、着色剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤などを添加することができる。粘着剤は塗工機で基材上にコーティングして粘着剤層を形成することができ、昨今の環境問題・作業環境等の観点からは、フィルム、シート基材上に粘着剤層をホットメルト塗工して作製することが好ましい。また、基材と粘着剤層をインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いて共押出法、押出コーティング法(押出ラミネート法ともいう。)などの技術を採用することができる。

更に、粘着シート又はフィルムを、特に巻き物として使用する場合には、引き出し性すなわち自己剥離性という観点からは、粘着シート又はフィルム自身の他背面との親和性を低下させることが好ましく、この為、粘着シート又はフィルムの基材の粘着剤層が設けられている反対の面に剥離剤を塗膜したり、または剥離紙を挟むことも可能である。

実施例

5

10

15

25

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のための ものであり、本発明を限定するものではない。

20 [1] オレフィン系共重合体の合成

実施例1

拌羽根を備えた100LのSUS製重合器を用いて連続的にエチレン、プロピレン、1-ブテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)の共重合を行った。すなわち、重合器下部から重合溶媒としてヘキサンを83L/時間、エチレン2.0Kg/時間、プロピレン8.3Kg/時間、1-ブテン12.7Kg/時間、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)6.3Kg/時間の速度で連続的に供給する。一方、重合器上部から重合器中の重合液が100Lとなるよう

に連続的に重合液を抜き出す。触媒としてジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-プチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリイソブチルアルミニウム(以後TIBAと略記)をそれぞれの.092g/時間、2.755g/時間、5.251g/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。また、分子量調節を水素により行った。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることで50℃で行った。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去して共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。以上の操作により、エチレンープロピレンー1-ブテンー5-エチリデンー2-ノルボルネン共重合が2.39Kg/時間の速度で行われた。

比較例1、2

5

10

15 実施例1において、表1に示すようなモノマー添加量及び触媒添加量に変化 させた以外は、基本的に同様の方法で共重合体を得た。詳細な結果は、表1にま とめる。

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド

[2] オレフィン系共重合体の分析

(1) IR測定

5

実施例1、比較例1、2で得られた共重合体をIRで分析したところ、720 cm⁻¹にエチレンのメチレン横ゆれ振動、1154cm⁻¹にプロピレンのメチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動、770cm⁻¹に1ーブテンのエチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動が観察され、各モノマー成分が共重合していることが確認された。

(2) 極限粘度 [η]

135 \mathbb{C} テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行った。サンプルは300 \mathbb{C} mgを100 mgを100 ml テトラリンに溶解し、3 mg/mlの溶液を調整した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5 に希釈し、それぞれを135 \mathbb{C} (± 0 . 1 \mathbb{C}) の恒温油槽中で測定した。それぞれの濃度で3 回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

(3) 分子量分布測定

- 分子量分布はゲルパーミエイションクロマトグラフ (GPC) 法 (Waters社製、150C/GPC装置) により行った。溶出温度は140℃、使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed ColumnA-80M、分子量標準物質はポリスチレン (東ソー社製、分子量68-8,400,000) を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、更にこの比 (Mw/Mn)を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400μlをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。
 - (4) 示差走査熱量計 (DSC) 測定
- 25 示差走査熱量計(セイコー電子工業社製DSC220C)を用いて、昇温及び 恒温過程のいずれも10℃/分の速度で測定を行った。
 - (5) 5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)含量の測定

オレフィン系共重合体を熱プレスして厚み 0.5 mmのフィルム状に成形し、ついで赤外分光計を用いて、5-エチリデン-2-ノルボルネン由来の(波数 1650 c m⁻¹)ピーク透過度を求め、オレフィン系共重合体中の5-エチリデン-2-ノルボルネン含量を算出した。

5 [3]熱可塑性樹脂組成物の評価

表2~5に示す配合を、ブラベンダー社製プラスチコーダーPLV151型を用いて、温度200℃、スクリュー回転数10rpmで2分間予備混練を行った後、80rpmで10分間混練を行った。該組成物をJIS K 6758に準拠してプレス成形を行ない、シートを作成した。

- 10 実施例に記した熱可塑性樹脂組成物の諸特性は次の方法により測定した。
 - (1) 引張試験: JIS K 6251

試験片形状 ダンベル状3号型

引張速度 200mm/min

試験片の数 3個

- 15 引張切断伸びEB(%)は、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為に、測定結果の中央値の80%以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる数値を用いた。
 - (2) \land ーズ: JIS K7105 1mm厚プレスシートについて測定を行った。
- 20 (3) 耐熱試験:試験温度110℃、試験時間100時間とした以外は、JIS K6301「6. 老化試験」の空気加熱老化試験(6. 3) に準拠して実施した。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機構内の壁のどの部分にも触れたりしないようにした。
 - (4) 硬度: ASTM D2240
- 25 (5)表面性状安定性:(3)耐熱試験前後のサンプルの表面にべたつきやくもりが発生状態を判定した。
 - 1:べたつきやくもりがある:判定×

2:くもりがある:判定△

3:べたつきやくもりが発生しない:判定〇

(6) 難白化性: 1 mm厚の成形体を1 c m×5 c mに切断し、180°に折り曲げたときの白化の程度を目視によって観察し判定した。

5 1:白化する:判定×

2:白化が認められない:判定〇

[4]計算

10

本発明のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた実施例2~7の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例8に示すポリプロピレン樹脂の引張切断時伸びEB(%)と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率(Pa)の関係を曲線回帰したところ、下記の5次回帰式が得られた。寄与率(R²)は0.9997であった。

EB = $82108 \times Pa^5$ - $128621 \times Pa^4$ + $78018 \times Pa^3$ - $23605 \times Pa^2$ + $3754.3 \times Pa$ + 539.94 ··· (式5)

15 (式5)をPa=0.20~0.60の領域及び、Pa=0.30~0.50の領域で最少二乗法を用いて直線回帰して重相関係数R[2/6]及びR[3/5]、勾配S[2/6]及び勾配S[3/5]を求めた。なお、直線回帰には、Paとして、Pa=0.20~0.60の場合は0.20と0.60を含む0.01刻みの数値を(eq5)に代入して得られた41ポイントの関係を用い、Pa20=0.30~0.50の場合は0.30と0.50を含む0.01刻みの数値を(式5)に代入して得られた21ポイントの関係を用いた。

重相関係数R [2/6] 及びR [3/5] は以下の値となり、(式1)の関係を充足した。

R[2/6] = 0.4804

R [3/5] = 0.8993

R[3/5] - R[2/6] = 0.4189

 $R[3/5] - R[2/6] \ge 0.15 \cdots (式1)$

勾配S [2/6] 及びS [3/5] は以下の値となり、(式2)、(式3)の関係を充足した。

$$S[2/6] = 54.29$$

$$S[2/6] \ge -800$$

… (式2)

$$S[2/6] = -70.32$$

5

15

$$S[3/5] - S[2/6] = -124.61$$

$$S[3/5] - S[2/6] \le -50$$
 ... (式3)

同様の計算方法で、比較例1及び、比較例2のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた比較例3~8及び比較例9~14の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例8に示すポリプロピレン樹脂の引張切断時伸びEB(%)と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率(Pa)の関係から各パラメーター値を算出した(表6)。

結果から次のことがわかる。本発明のオレフィン系共重合体を用いて得られた 熱可塑性樹脂組成物は、硬度が低く、折れ白化性が認められず、透明性の高い材料であり、かつ耐熱試験後に表面性状の悪化が認められない材料であることが確認された。

表 1

		man 1 de desde	1	
		実施例1	比較例1	比較例2
		Run-1	Run-2	Run-3
重合温度	T C	50	55	50
エチレン	Kg/h	2.0	2.0	5.0
プロピレン	Kg/h	8.3	8.3	8.3
1 ープテン	Kg/h	12.7	12.7	12.7
*1 ENB	Kg/h	6.3	0	0
*2 (f)	g/h	5. 251	1.584	1.584
*3 (g)	g/h	2.755	0. 276	0.276
*4 (h)	g/h	0.092	0.018	0.018
ENB含量	ヨウ素価	28	0	0
結晶融点	${\mathfrak C}$	なし	なし	なし
結晶融解熱量	mj/mg	なし	なし	なし
結晶化温度	\mathcal{C}	なし	なし	なし
結晶化熱量	mj/mg	なし	なし	なし
極限粘度 [7]	dl/g	1.0	1.0	1.0
GPC Mw/Mn		2. 2	2.2	2. 2
引張(JIS K 6251)				
切断時強さ	MP a	0.02	0.12	0.08

*1 ENB:5-エチリデン-2-ノルボルネン

*2 (f): トリイソプチルアルミニウム

5 *3 (g):トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

*4 (h): ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-te

r t ープチルー5 - メチルー2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド

表 2

		実施例				
		2	3	4	5	
Run-1	wt%	20	30	40	50	
PP-1	wt%	80	70	60	50	
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50	
引張 (JIS K 6251) 切断時伸び(EB) 表面性状安定性	%	790	810	800	800	
耐熱試験前		_	-	-	0	
耐熱試験後		-	-	-	0	
ヘーズ(1mm厚)	%	- 1	-	-	30.7	
硬度(ショアーD)		-	-	-	42.7	
難白化性				-	0	

PP-1:230℃、2.16kg荷重のMIが0.88(g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%である プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

表 3

		実施例			
		6	7	8	
Run-1	wt%	60	70	0	
PP-1	wt%	40	30	100	
Pa		0.60	0.70	0.00	
引張 (JIS K 6251) 切断時伸び(EB) 表面性状安定性	%	860	1280	540	
耐熱試験前		_	0	0	
耐熱試験後	i .	-	0	0	
ヘーズ (1 mm厚)	%	_	35.7	56.9	
硬度(ショアーD)		-	20.7	63.1	
難白化性		_	0	×	

PP-1:230℃、2.16kg荷重のMIが0.88(g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

10

表 4

			比較例				
		3	4	5	6	7	8
Run-2	wt%	20	30	40	50	60	70
PP-1	wt%	80	70	60	50	40	30
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
引張 (JIS K 6251) 切断時伸び(EB) 表面性状安定性	%	880	840	890	880	930	1610
耐熱試験前耐熱試験後		-	-	-	-	-	O ×
	%	-	-	-	-	-	20.9
硬度(ショアーD)		-	-	-	-	-	22.0
難白化性					_		0

5 PP-1:230℃、2.16kg荷重のMIが0.88(g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

5

表 5

		比較例					
		9	10	11	12	13	14
Run-3	wt%	20	30	40	50	60	70
PP-1	wt%	80	70	60	50	40	30
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
引張(JIS K 6251) 切断時伸び(EB) 表面性状安定性	%	780	760	640	560	430	370
		-	- -	- -	- -	<u>-</u>	00
ヘーズ(1 mm厚)	%	_	-	-	-	_	90.3
硬度(ショアーD)		-	-	-	-	-	16.3
難白化性		-	-			-	×

PP-1:230℃、2.16kg荷重のMIが0.88(g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

10

5

表 6

	Run-1+PP	Run-2+PP	Run-3+PP
R[2/6]	0.4804	0.7897	0.9893
R[3/5]	0.8993	0.9140	0.9979
R[3/5]-R[2-6]	0.4189	0.1243	0.0086
	(O)	(x)	(x)
S[2/6]	54. 29	133. 83	-939. 91
	(O)	(O)	(×)

10 以上説明したとおり、本発明により、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができた。

産業上の利用可能性

15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その優れた特徴を利用して、車両部品、電気・電子機器部品、電線、建築材料、農・水産・園芸用品、化学産業用品、土木資材、産業・工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、衣服、容器・包装用品、玩具、レジャー用品、医療用品等の用途に用いることができる。車両部品としては、たとえば、インパネ、ドア、ピラー、エアーバッグカバー等の自動車内装表

10

15

20

25

皮、オーバーフェンダー、クラウディングパネル、ルーフレール、サイドモール 等の自動車外装部品、自転車部品等があげられる。電気・電子機器部品としては 、たとえば、電気・機部品、電子部品、弱電部品、家電部材、冷蔵庫用品、照明 器具、電気用各種カバー等があげられる。電線としては、プラスチックケーブル 、絶縁電線、電線保護材等があげられる。建築材料としては、たとえば、リブ、 巾木、パネル、ターポリン等の壁・天井材用途、波板、樋、屋根下地材等の屋根 材用途、敷居材、タイル等の床部材用途、目地、目地棒、防水シート等の防水用 途、ダクト、ケーブルダクト、プレハブ部材、浄化槽等の設備・装置部品用途、 建築用エッジ、建築用ガスケット、カーペット抑え、アングル、ルーバー等の構 造・造作材用途、ジョイナー、養生シート等の工業資材用途があげられる。農・ 水産・園芸用品としては、たとえば、農業用ハウス用途等があげられる。産業・ 工業用資材としては、たとえば、機械カバー、機械部品、パッキング、ガスケッ ト、フランジ、レザー帆布、ボルト、ナット、バルブ、金属保護用フィルム等が あげられる。家具としては、たとえば、キャビネット、スツール、ソファー、マ ット、カーテン、テーブルクロス等があげられる。文房具としては、カードケー ス、筆記具ケース、アクセサリー、キーケース、キャッシュカードケース、ステ ッカー、ラベル、ブックカバー、ノートカバー、バインダー、手帳、表紙、ファ イル、カード、定期類、下敷き、ホルダー、マガジントレー、アルバム、テンプ レート、筆記具軸等があげられる。日用・雑貨用品としては、たとえば、風呂蓋 、すのこ、バケツ、洋服カバー、布団ケース、洋傘、傘カバー、すだれ、裁縫用 具、棚板、棚受け、額縁、エプロン、トレー、テープ、紐、ベルト類、鞄、等が あげられる。衣服としては、レインコート、合羽、雨具シート、子供レザーコー ト、靴、シューズカバー、履き物、手袋、スキーウエア、帽子、帽子用副資材等 があげられる。容器・包装用品としては、たとえば、食品容器、衣料包装品、梱 包・包装資材、化粧品瓶、化粧品容器、薬品瓶、食品瓶、理化学瓶、洗剤瓶、コ ンテナ、キャップ、フードパック、積層フィルム、工業用シュリンクフィルム、

業務用ラップフィルム等があげられる。医療用品としては、たとえば、輸液バッ

ク、連続携行式腹膜透析バック、血液バック等があげられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた特徴を利用して、基材シート又はフィルム、及び該基材シート又はフィルムを必須として構成される粘着シート又はフィルムに利用できる。詳しくは、ステンレスやアルミ板、化粧合板、鋼板、樹脂板、ガラス、建築資材、並びに家電製品、精密機械、自動車等の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工の二次加工工程時における傷付き防止を目的とした表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープ等を構成するのに好適に使用可能な基材シート又はフィルム、更には該基材シート又はフィルムと、粘着剤層から構成される粘着シート又はフィルム等として使用できる。

請求の範囲

- (1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.
 0MPa以下であり、かつ
- 5 (2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)が、下記関係式(式1)、(式2)を充足する、オレフィン系共重合体。

R [3/5] - R $[2/6] \ge 0$. 15 ··· (式1) S $[2/6] \ge -800$ ··· (式2)

- 10 (R[3/5]、R[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)(JISK 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式のPa=0.30~0.50、Pa=0.20~0.60(Paは樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す)の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6]は、Pa=0.20~0.60の区間領域において、
- 係数を示す。S [2/6] は、Pa=0.20~0.60の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線(式)の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、Pa=0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70の7点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全Pa値が、相互に0.10以下の一
- 20 とを必須とし、更にそれ以上の場合には、全Pa値が、相互に 0.10以下の一 定の間隔であることを必須とする。)
 - 2. (i) 熱可塑性樹脂1~99重量%及び(i i) 請求項1記載のオレフィン系共重合体99~1重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。
 - 3. 下記(A)、(B)を必須の構成成分とする熱可塑性樹脂組成物。
- 25 (A)請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物
 - (B) ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソプレン系樹脂から選

ばれる1種類以上の樹脂

4. 請求項2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物を必須成分として構成されるペレット。

- 5. 請求項2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物を必須成分として押出成形 、異型押出成形、多色押出成形、被覆(芯入)押出成形、射出成形、圧縮成形、 発泡成形、中空成形、粉末成形、カレンダー成形、練加工、インフレーション成 形から選ばれる何れかの成形方法で成形された成形体。
 - 6. 請求項2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物を含有するからなるシート 又はフィルム。
- 10 7. 請求項2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する層を少なくとも 1層含む積層体。
 - 8. 請求項2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。
- 9. 請求項8記載の基材シート又はフィルムの少なくとも一つの面に粘着 15 剤層を設けてなる粘着シート又はフィルム。



ational application No.
PCT/JP00/04803

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER .Cl ⁷ C08F210/00, C08L23/00, C0	8L101/00, C08J5/18, C09J	7/02, B32B27/00					
According t	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
	S SEARCHED							
Minimum d Int	ocumentation searched (classification system followed Cl ⁷ C08F210/00, C08L23/00, C0	l by classification symbols) 8L101/00, C08J5/18, C09J	7/02, B32B27/00					
	ion searched other than minimum documentation to th							
Electronic d	ata base consulted during the international search (nar	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)					
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category*	Citation of document, with indication, where a	nameriate of the relevant nassages	Relevant to claim No.					
A	WO, 97/45466, A1 (Mitsui Petro	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1-9					
A	04 December, 1997 (04.12.97), entire specification & JP, 11-5818, A & EP, 8429 & CN, 1198169, A & AU, 9729 & KR, 99035898, A JP, 8-183813, A (Mitsubishi Ch. 16 July, 1996 (16.07.96), entire specification (Family:	1-9						
Further	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document is taken alone of considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search combined with one or more other such documents are combined with one or more other such documents are combined with one or more other such documents. To combined with one or more other such documents are combined to involve an inventive step when the document is accument of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document is taken alone. To combined the principle or theory underlying the invention of the invent								
	ailing address of the ISA/	Authorized officer						
Japa	nese Patent Office							
Facsimile No).	Telephone No.						





国際出願番号 PCT/JP00/04803

	国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP00	0/04803				
	A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00						
	fった分野 b小限資料(国際特許分類(IPC))						
Int. Cl' (08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C0	9J7/02, B32B27/00					
最小限資料以夕	最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの						
国際調査で使用	国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)						
	らと認められる文献		関連する				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号				
Α	WO, 97/45466, A1(三井石油化学工業株(04. 12. 97), 全明細書 & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A		1-9				
A	JP,8-183813,A(三菱化学株式会社)16 全明細書(ファミリーなし)	. 774 . 1996 (16. 07. 96) ,	1-9				
□ C欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。 				
もの 「E」国際 以後先 「L」優先若しく 下O」口頭によ	のカテゴリー 他のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 自日前の出願または特許であるが、国際出願日 会表されたもの と張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 は他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) こる開示、使用、展示等に言及する文献 質日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの					
国際調査を完了	了した日 05.10.00	国際調査報告の発送日 17.10.	00				
日本国	0名称及びあて先 国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 三谷 祥子 月 電話番号 03-3581-1101					
果只有	3千代田区霞が関三丁目4番3号	中B的馬 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	FIRST UUJZ				





PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 558070	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220 及び下記5を参照すること。				
国際出願番号 PCT/JP00/04803	国際出願日(日.月.年)	17. 07. 00	優先日 (日.月.年)	21. 07. 99	
出願人 (氏名又は名称)	住友化学工業株	式会社			
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される		训第41条(PCT18 <i>\$</i>	条) の規定に従い出願	人に送付する。	
この国際調査報告は、全部で 3	ページである。				
この調査報告に引用された先行も	— 技術文献の写しもネ	系付されている。		·	
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除く この国際調査機関に提出さ				•	
b. この国際出願は、ヌクレオチト この国際出願に含まれる書	•	川を含んでおり、次の酢	2列表に基づき国際調	査を行った。	
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブル	ディスクによる配列表			
□出願後に、この国際調査機	関に提出された書	面による配列表			
出願後に、この国際調査機	関に提出されたフ	レキシブルディスクに	よる配列表		
出願後に提出した書面によ書の提出があった。	る配列表が出願時	における国際出願の開え	示の範囲を超える事項	夏を含まない旨の陳述	
書面による配列表に記載し、 書の提出があった。	た配列とフレキシ	ブルディスクによる配え	列表に記録した配列が	「同一である旨の陳述	
│ . │ 2 . │ 請求の範囲の一部の調査が	「できない(第I根	最参照)。			
 3. 発明の単一性が欠如してい	、る(第Ⅱ欄参照)	٠			
 4. 発明の名称は X 出願	i人が提出したもの)を承認する。		•	
□ 次に	示すように国際課	間査機関が作成した。	:		
5. 要約は 出窮	i 人が提出したもσ)を承認する。			
国際	調査機関が作成し	らように、法施行規則第 ルた。出願人は、この国 しを提出することができ	際調査報告の発送の		
6. 要約醬とともに公表される図は、 第図とする。 □ 出願	i人が示したとおり	である。			
□ 出願	i人は図を示さなか	っった。			
□ 本図	は発明の特徴を-	- 層よく表している。			

				• •
			•	
	1			
				¥.(
* 5				
		•		
	*			
				÷



第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

(1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2. O MPa以下であり、

かつ、

(2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物のJIS K 6251に準拠して測定した引張切断時伸びEB(%)が、下記(式1)、(式2)を充足する、

(式中、R [3/5]、R [2/6]は、EB(%)を縦軸に、 樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 Paを横軸にプロットして得られる曲線において近似により得られ る重相関係数であり、S [2/6]は、該曲線において近似によ り得られる勾配である。)

オレフィン系共重合体、該オレフィン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。

	**			
		₹3		
		<i>(</i> -		
× 0		*		
÷				
		1		
		V (*)		
19.				
	•			

	国際記載報告	国際出版上号	PCT/JP0	0/04803
A. 発明の	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))			- .
Int. Cl'	C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C	09J7/02, B32B27/00		
	行った分野			
	最小限資料(国際特許分類(IPC))		•	
Int. C1'	C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C	09J7/02, B32B27/00 		
最小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
				•
			,	·
国際調査で使用	用した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)		
C. 関連する	 5と認められる文献			
引用文献の	引用文献名・及び一部の箇所が関連すると	しょけ この即連十て然	正のまこ	関連する
カテゴリー* A	WO, 97/45466, A1(三井石油化学工業株			請求の範囲の番号 1-9
	(04.12.97),全明細書		ļ	
	& JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1			
18	& CN, 1198169, A & AU, 9729762, A			*
	& KR, 99035898, A			
Α		5. 7月. 1996 (16. 07. 9	96),	1-9
-	全明細書 (ファミリーなし)			, <u>, </u>
□ C欄の続き	にも文献が列挙されている。	[] パテントファミ	ミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献の	フカテゴリー Eのある文献ではなく、一般的技術水準を示す	の日の後に公表 「T」国際出願日又は		された立動でなって
もの	日日前の出願または特許であるが、国際出願日	出願と矛盾する	ものではなく、発	2明の原理又は理論
以後に公	公表されたもの	の理解のために「X」特に関連のある	文献であって、当	
日若しく	E張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 は他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある		当該文献と他の1以
文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの				
	預日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 	「&」同一パテントフ		
国際調査を完了	05.10.00	国際調査報告の発送日	17 10.0	00
	O名称及びあて先 国特許庁(ISA/JP)	特許庁審査官(権限の 三谷 祥子		4 J 9 3 6 2
垂	B便番号100-8915	電話番号 03-35	•	<i>49</i>
果只有	『千代田区霞が関三丁目4番3号	电前性ク しょうう	01-1101	内線 6832

			4
•			
	•		
		·	
		÷	

PCT

世界知的所有権機関 国 原 事 務 局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

C08F 210/18, C08L 23/16, C08F 4/68

(11) 国際公開番号

WO97/45466

(43) 国際公開日

1997年12月4日(04.12.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/01815

A1

(22) 国際出願日

1997年5月28日(28.05.97)

.05.97) |

JP

JP

(30) 優先権データ

特願平8/133409 特願平8/270160 特願平9/106360 1996年5月28日(28.05.96) 1996年10月11日(11.10.96) 1997年4月23日(23.04.97)

1 (火団・除ノイ・マナの投空団について)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

二井石油化学工業株式会社

(MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区酸が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

自田 孝(HAKUTA, Takashi)[JP/JP]

細野三樹男(HOSOYA, Mikio)[JP/JP]

東條哲夫(TOJO, Tetsuo)[JP/JP]

川崎雅昭(KAWASAKI, Masaaki)[JP/JP]

〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地

三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP)

(74) 代理人

弁理士 鈴木郁男(SUZUKI, Ikuo)〒105 東京都港区愛宕・丁自6番7号愛宕山弁護士ビル806号 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: ETHYLENIC RANDOM COPOLYMER, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND RUBBER COMPOSITION

(54)発明の名称 エチレン系ランダム共重合体、その製造法及びゴム組成物

(57) Abstract

A process for preparing an ethylene/ α -olefin/norbomene nonconjugated polyene random copolymer, comprising preparing an ethylene random copolymer simultaneously meeting the following requirements (1) to (5): (1) the molar ratio of ethylene (a) to an α -olefin (b) having 3 to 20 carbon atoms ranges from 40:60 to 95:5; (2) a given amount of non conjugated polyene (c) has a norbornene skeleton; (3) the available network chain density ν is not less than 1.5 x 10²⁰/cm³ after press cross-linking of the copolymer using a dicumyl peroxyde; (4) the ratio of the rate γ_1 of shear showing a shearing stress of 0.4 x 10⁶ dyn/cm² as determined from the melt flow curve at 100 °C and the rate γ_2 of shear showing a shearing stress of 2.4 x 10⁶ dyn/cm², that is, γ_2/γ_1 and the available network chain density ν has a relationship represented by the following general formula: 0.04 x 10¹⁹ $\leq \text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{19}$; and (5) the intrinsic viscosity $\{\eta\}$ ranges from 0.5 to 10 dl/g as measured in decalin at 135 °C. The copolymer has excellent cross-linkability, can be cross-linked with a small amount of a peroxide or the like, and a cross-linked rubber composition prepared using this copolymer has excellent heat aging resistance, mechanical strength, weather resistance, and ozone resistance.

			r

(57) 要約

本発明によるエチレン・αーオレフィン・ノルポルネ ン系非共役ポリエンランダム共量合体の製造方法によれ

①ェチレン (a) と炭素原子数3~20のα-オレフ ィン (b) とのモル比 (a) / (b) が40/60~9 5 / 5 C.

②一定量のノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c)を含有し、

③共重合体に対しジクミルパーオキサイドでプレス架 欄したときの有効網目額密度νが1. 5 × 1 0 ²⁰ 個/ c m³以上で、

●100℃でのメルトフローカーブから求めたずり応 力 0. 4×10 ° d y n / c m 2を示すときのずり速度 7 1とずり応力 2. 4×106 d y n / c m ²を示すときの ずり速度 7 2の比 7 2/ 7 1と上記有効額目顔密度 2 とが下 纪一般式、

0. 04×10 -19 ≤ Log (72/71)/ ν ≤ 0. 2 0 × 1 0 -19

の関係にあり、

且っ

⑤135℃デカリン中で測定した極限粘度〔η〕が、

0. 5~10 dl/gの範囲にあって、

これらの上記要件①~⑤を同時に満足するエチレンラン ダム共重合体を得ることにより、本発明によるこの共重 合体は、架橋性に優れ、少量の過酸化物等で有効に架橋 が形成され、これを用いて得られる架構ゴム組成物は、 耐熱老化性、機械的強度、耐候性、耐ォソン性に極めて 使れている。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

EFFFGGGGGMNRUDELSTPEGPRZCIK SIRABEHMNRUDELSTPEGPRZCIK スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス 大型 シシカカンルン ク主 タシシカカン スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBケキ順大力セリス スファガ紫グガガギギハイアイアイBCTPRZCIK な シシカカン SSSSSSTTTTTTTUUUVYYZ

	*
	*

明細管

ェチレン系ランダム共重合体、その製造法及びゴム組成 物

5

技 術 分 野

本発明は、新規構造のエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造法に関し、さらに詳しくは、加工性及び架橋性に優れ、機械的特性及び耐熱性に優れた成形品を与えるエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体及びこのようなエチレンランダム共重合体の製造法に関する。本発明は更に、上記エチレンランダム共重合体を用いたゴム組成物にも関する。

15

20

10

背景技術

従来より、エチレン・αーオレフィン・ポリエン三元 共重合体(ΕΡDM)などのエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(以下単にエチレン系共重合ゴムともいう)は、耐候性、耐オゾン性、耐熱 老化性などに優れており、自動車用材料、電線用材料、 建築土木資材、工業用材料などとして広く用いられている。

このような用途に用いられるエチレン・αーオレフィ 25 ン・非共役ポリエンランダム共重合体は、近年、さらに

			₹1
			*
,			
,			
		•	

優れた耐熱老化性と高流動性(高速成形加工性)が求められるようになってきている。

高流動性(高速成形性)は、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン(ENB)共重合ゴムやエチレン・プロピレン・1、4 - ヘキサジェン共重合ゴムよりもエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジェン(DCPD)共重合ゴムの方が優れることが知られている。

一方、優れた耐熱老化性を得る方法として、一般的に使用される加硫剤であるイオウの代わりに、有機過酸化物を用いて架橋すると耐熱老化性が大幅に向上することが知られている。

しかしながら、有機過酸化物の価格は一般にイオウよりも極めて高価であり、コストアップを抑える目的として有機過酸化物の使用量を抑えると、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン(ENB)共重合ゴム、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン(DCPD)共重合ゴムのどれも架橋が甘くなり、機械的特性が損なわれてしまう。

15

- 20 そこで、有機過酸化物の使用量を削減しても優れた機械的特性を維持でき、耐熱老化性に優れ、しかも流動性(高速成形性)に優れたエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ゴム組成物およびこのような製造方法の出現が望まれている。
- 25 本発明者は、上記のような従来技術に鑑みて、エチレ

		₹*
		<i>.</i> *
		•
÷		
	••	

ン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 および製造方法について鋭意研究した結果、全く新規な 構造のエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンラン ダム共重合体を製造することに成功した。

5 本発明は、従来の製造方法では得ることの出来なかった新規な構造を有し、流動性、過酸化物架橋性、耐熱老化性に優れ、機械的特性に優れたエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造法を提供することを目的としている。

10 本発明はまた、架橋物表面の粘着性が低く、且つ内部に異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性、耐へたり性に優れた架橋物を得ることができるエチレンランダム共重合体ゴム組成物、特に熱空気架橋用ゴム組成物を提供するにある。

15

20

発明の開示

本発明によれば、以下の要件①乃至⑤を同時に満足するエチレン(a)と炭素原子数3~20のαーオレフィン(b)とノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン(c)とから誘導されることを特徴とする非結晶性ないし低結晶性のエチレンランダム共重合体:

①ェチレン(a)とα-オレフィン(b)とのモル比 [(a)/(b)]が40/60~95/5の範囲にあ り、

25 ② 非共役 ポリェン (c) の含量が共重合体としてのョウ

			*
		•	<i>></i> -
		0.	
	÷		

素価で 0 . 5 ~ 5 0 (g / 1 0 0 g) の範囲にあり、 ③ 共重合体 1 0 0 g に対しジクミルバーオキサイド 0 . 0 1 m o 1 を用いて 1 7 0 ℃ × 1 0 分間プレス架橋した

ときの有効期目鎖密度 ν が 1. 5 × 1 0 ²⁰個 / c m ³ 以

5 上であり、

① 1 0 0 ℃でのメルトフローカーブから求めたずり応力
 0 . 4 × 1 0 6 d y n / c m 2 を示すときのずり速度γ
 1 とずり応力 2 . 4 × 1 0 6 d y n / c m 2 を示すときのずり速度γ
 のずり速度γ 2 の比γ 2 / γ 1 と上記有効網目鎖密度ν

10 とが一般式[I]

0. 0 4 ≤ L o g (γ₂ / γ₁) / ν ≤ 0. 2 0
[1]

で表される関係にあり、

且っ

15 ⑤ 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] が、 0.
 5 ~ 1 0 d 1 / g の範囲内にあること:が提供される。
 本発明のエチレンランダム共重合体においては、

⑤非共役ポリエン(c)が下記式 [Ⅱ]

【化3】

20

$$(CH_2)_{\overline{H}} \stackrel{R^2}{C} = CH_2 \qquad \text{(II)}$$

25 式中、 n は 0 ~ 1 0 の整数であり、 R 1 は水素ま

		ŕ
		*
		. .
	÷	

たは炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、 R
² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル
基である、

及び/または下記式〔Ⅲ〕

5 【化4】

式中、 R ³ は水素または炭素原子数 1 ~ 1 0 のア 10 ルキル基である、

> で表されるノルボルネン化合物であることが好ましい。本発明によればまた、エチレン(a)、 炭素数 3 ~ 2 0 の α - オレフィン(b) 及びノルボルネン骨格有する 非共役ポリエン(c) の共重合を、

15 下記式[N]

V O (O R) n X 3-n ·· [IV]
式中、 R は炭化水素基、 X はハロゲン、 0 ≤ n ≤
3、

で表される可溶性パナジウム化合物及び下記式 [V]

 $R^{1} = A I X^{1}_{3-n} \qquad \cdots \qquad [V]$

式中、 R¹ は炭化水素基、 X¹ はハロゲン、 0 < m < 3、

で表される有機アルミニウム化合物から成る触媒を用い、 重合温度 3 0 ~ 6 0 ℃、重合圧力 4 ~ 1 2 k g f / c m 25 2 、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

		r
	·	

10

0.01≤非共役ポリエン/エチレン≤0.2の範囲で行うことを特徴とするエチレン系ランダム共重合体の製造法が提供される。

本発明では、上記有機アルミニウム化合物は、

A I (E t) ² C I / A I (E t) ^{1. 5} C I ^{1. 5} のモル比が 1 / 5 乃至 1 0 / 1 、 特に 1 / 2 乃至 8 / 1であることが好ましい(E t はエチル基である)。

本発明によれば更に、上記の非結晶性ないし低結晶性のエチレンランダム共重合体(A) 1 0 0 重量部と、有機過酸化物(B) 0. 0 5 乃至 1 0 重量部とを含有して成るゴム組成物、特に熱空気架橋用ゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明のエチレンランダム共重合体は、エチレン(a) と炭素原子数3~20のα-オレフィン(b)とノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン(c)とから誘導されるが、前記要件①乃至⑤の全てを同時に満足することが特徴である。
- 20 前記要件①は、共重合体中のエチレン(a) / αーオレフィン(b)の組成比を規定するものであり、この組成比が前記範囲内にあれば、加工性、ゴム的特性、耐候性等を満足すべきレベルに維持することができる。
- 前記要件②は、非共役ポリエン(c)に由来する共重 25 合体中の不飽和結合の含有量をヨウ素価で規定するもの

•			•
			•
A			
	ng.		

記範囲よりも小さいと、伸びが ジ率が増大するなど好ましくな 烹)。また、大きすぎると、耐 またコスト的にも不利になるの

本の過酸化物架橋のし易さ乃至一定の架橋条件での有効網目鎖する)として示すものであっている。 個/cm³よりも小さいと、伸久変形率が増大するなど好まし

動 ン ず 合 ト り 項 合 け で 鎖 式 的 れに ス り 体 フ 速 の 体 れ あ 密 (特 度 あ で し と で 程 ず 時 と 分 の に レ で る と り 、 は 度 り に な 母 で も で し と で 程 ず 時 と 分 の に レ で を か が 、 度 り し 比 り 小 は て と 維 で し か か な く ァ 速 ぎ 前 、 が 持 重力 れ に と の カ 大 2 度 け 記 上 、 し 要

		•
		•

である。即ち、この比が 0. 0 4 を下回ると、加工性が低下する傾向があり、一方 0. 2 を上回ると、強度低下したり、永久歪みが増大したり、耐熱老化性が低下する傾向がある。

5 前記要件⑤は、共重合体の分子量を規定するものであり、極限粘度 [η] が前記範囲よりも低いと、機械的特性などの物性が低下し、また前記範囲よりも高いと、加工性等が低下する傾向がある。

前記要件⑥は、本発明の共重合体に用いる非共役ポリエンを前記式 [II]及び [II]の化学構造のノルボルネン化合物に特定するものである。 環状の非共役ポリエンとしては、ノルボルネン骨格を有するものや、ジシクロペンタジエン骨格を有するものなど、各種のものが知られているが、 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(P D)を用いたのでは、たとえ共重合体のヨウ素価が本発明の範囲内にあっても、有効網目鎖密度(レ)が前記要件③で規定した範囲にある共重合体を得ることが困難であり、このような共重合体は、永久歪みが大きく、耐熱老化性に著しく劣っている(後述する比較例1乃至5参照)。

これに対して、 5 - メチレン- 2 - ノルボルネン(MND)や 5 - ビニル- 2 - ノルボルネン(VND)を用いると、過酸化物架構したとき、有効網目鎖密度が 2 × 1 0 ²⁰個/cm³のゴムを製造することができ、このゴムは永久歪みが小さく、耐熱老化性にも顕著に優れてい

25

		•	
		•	
£			

る(後述する実施例1乃至7参照)。このことは、ョウ 索価が同じ、即ち共重合体中の不飽和結合の含有量が同 じであっても、前記式 [Ⅱ]及び [Ⅲ]の化学構造のノ ルボルネン化合物から誘導された共重合体では、過酸化 物による架橋速度が大きいためである。

この理由としては、次のことが考えられる。即ち、非 共役ポリェンを共重合させると、1個のエチレン系不飽 和が共重合に関与し、残りのエチレン系不飽和が共重合 体鎖中に残留するが、環状の非共役ポリエンの場合、残 留するエチレン系不飽和結合が環内にある場合と環の外 10 にある場合とがある。環の外にあるエチレン系不飽和結 合は、環内にあるエチレン系不飽和結合に比して自由度 が大きく、反応性に富んでいると考えられる。前記式 「Ⅱ 〕 及び [Ⅲ] の化学構造のノルボルネン化合物を用 い、本発明の重合手段で製造される共重合体では、環の 15 外にあるエチレン系不飽和結合の割合が高く、これが前 述した利点をもたらすものと認められる。

本発明の共重合体は、エチレン(a)、炭素数3~2 O の α - オレフィン (b) 及びノルボルネン骨格有する 非 共 役 ポ リ ェ ン (c) を 前 述 し た 量 比 で 共 重 合 さ せ る こ とにより製造されるが、この際、前記式 [Ⅳ] の可溶性 バナジウム化合物及び前記式[V]の有機アルミニウム 化合物から成る触媒を用いること、重合温度を30~6 0 °C とし、且っ重合圧力を 4 ~ 1 2 k g f / c m ² とす ること、及びエチレンと非共役ポリエンとの供給量(モ 25

20

			•
			•
÷			

2.5

ル比)を

0. 0 1 ≤ 非共役ポリエン/エチレン≦ 0. 2 の範囲とすることにより、前記要件 ① 乃至 ⑤ を同時に満足する共重合体を製造することができる。

5 本発明では、上記有機アルミニウム化合物は、

A I (E t) 2 C I / A I (E t) 1.5 C I 1.5 のモル比が 1 / 5 乃至 I O / I、特に I / 2 乃至 8 / I であることが好ましい。また、可溶性バナジウム化合物は V O C I 3 であることが好ましい。これらの条件を満足すると、キシレン不溶解物が 1 %以下のポリマーが得られるので有利である。

[ランダム共重合体]

本発明のエチレンランダム共重合体は、エチレン(a)と炭素原子数3~20のα-オレフィン(b)とノルボ
15 ルネン骨格を有する非共役ポリエン(c)とから誘導され、エチレン(a)とα-オレフィン(b)とのモル比
[(a)/(b)]が40/60~95/5の範囲にあり、且つ非共役ポリエン(c)の含量が共重合体としてのヨウ素価で0.5~50(g/100g)の範囲にあ

本発明のランダム共重合体において、上記(b)のαーオレフィンは、炭素原子数 3 ~ 2 0 のαーオレフィンであり、具体的には、プロピレン、ブテンー1、 4 - メチルペンテンー1、 ヘキセンー1、 ヘプテンー1、 オクテンー1、 ノネンー1、 デセンー1、 ウンデセンー1、

		•
		,

20

ドデセンー 1、 トリデセンー 1、 テトラデセンー 1、 ペ ンタデセンー 1、 ヘキサデセンー 1、 ヘプタデセンー 1、 ノナデセンー 1、 エイコセンー 1、 9 ーメチルーデセン - 1、 1 1 - メチルードデセンー 1、 1 2 - エチルーテ トラデセン- 1 などが挙げられる。 これらのαーオレフ ィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いられ る。

これらのうち、炭素数3~10のα-オレフィンが好 ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、

1~ォクテンなどが好ましく用いられる。 10

基などが挙げられる。

本発明で用いる非共役ポリエン(c)は、ノルボルネ ン骨格を有するポリエンであるが、前記一般式 [Ⅱ]ま たは[Ⅲ]で表されるノルボルネン化合物が好適である。

前記一般式 [II] における R ¹ のアルキル基としては、 具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプ 15 ロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチ ル基、 t-ブチル基、 n-ペンチル基、 イソペンチル基、 t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘ キシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル

また、前記一般式 [II] における R 2 アルキル基の具 体例としては、上記R¹の具体例の内、炭素原子数1~ 5 のアルキル基が挙げられる。

前記一般式 [Ⅲ] における R³ のアルキル基の具体例 は、上記R¹のアルキル基と具体例と同じアルキル基を 25

			•
			·
	•		
		·	

挙げることができる。

上記一般式 [Ⅱ] または前記一般式 [Ⅲ] で表される ノルボルネン化合物として具体的には、5-メチレン-2 - ノルボルネン、 5 - ピニル - 2 - ノルボルネン、 5 5 - (2-プロペニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3 -ブテニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (1 - メチル - 2 プロペニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (4 - ペンテニ ル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (1 - メチル - 3 - ブテ ニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (5 - ヘキセニル) -10 2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (2, 3 - ジメチル - 3 - ブ テニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (2 - エチル - 3 -プテニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (6 - ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (3 - メチル - 5 - ヘキセニ 15 ル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3, 4 - ジメチル - 4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - エチル - 4 - ペンテニル)、 5 - (7 - オクテニル) - 2 - ノ ルボルネン、 5 - (2 - メチル - 6 - ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、5- (1, 2 - ジメチルー5 - ヘキセ 20 ニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (5 - エチル - 5 - ヘ キセニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (1, 2, 3 - ト リメチル・4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネンなどが 挙げられる。 このなかでも、 5 - ピニルー2 - ノルボルネン、 5 -

メチレンー2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)

		•
		,

PCT/JP97/01815 WO 97/45466 - 13 -

- 2 - ノルボルネン、 5 - (3 - ブテニル) - 2 - ノル ボルネン、 5 - (4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (5 - ヘキセニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (6 - ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、 5 - (7 - オクテ ニル) - 2 - ノルボルネンが好ましい。

5 - ピニルー2ーノルボルネンの他に、目的とする物 性を損なわない範囲で以下に示す非共役ポリエンと混合 して使用することもできる。

具体的には、1, 4-ヘキサジェン、3-メチル-1, 4-ヘキサジェン、4-メチル-1, 4-ヘキサジェン、 10 5 - メチルー 1 , 4 - ヘキサジエン、 4 , 5 - ジメチル -1. 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタ ジェンなどの鎖状非共役ジェン、メチルテトラヒドロイ ンデン、 5-エチリデン-2-ノルボルネン、 5-メチ レン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-15 ノルボルネン、 5 - ピニリデン- 2 - ノルボルネン、 6 - クロロメチルー 5 - イソプロペニルー 2 - ノルボルネ ンのような環状非共役ジェン、 2, 3 - ジイソプロピリ デン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプ ロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2. 20 2-ノルボルナジェン、のようなトリエンを例示するこ とができる。

(a) ェチレン/ (b) α-オレフィン成分比:

本発明で提供されるエチレン・αーオレフィン・非共 役ポリエンランダム共重合体は、(a)エチレンで導か 25

			•	
			,	
•				

れる単位と(b)炭素数 3 ~ 2 0 の α - オレフィン(以下単に α - オレフィンということがある)から導かれる単位とを、 4 0 / 6 0 ~ 9 5 / 5、 好ましくは、 5 0 / 5 0 ~ 9 0 / 1 0、 さらに好ましくは 5 5 / 4 5 ~ 8 5 / 1 5、 特に好ましくは 6 0 / 4 0 ~ 8 0 / 2 0 [(a) / (b)] のモル比で含有している。

ョウ素価:

5

10

15

20

25

本発明で用いられるエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のヨウ素価は、0.5~50(g/100g)で好ましくは0.8~40(g/100g)、さらに好ましくは1~30、特に好ましくは1.5~20である。

この特性値が、上記範囲に超えて小さすぎると架橋効率が小さく、大きすぎると耐環境劣化性が悪くなり、またコスト的にも不利になるので好ましくない。

極限粘度:

エチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム 共重合ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η]は0.5~10 d l / g、好ましくは0.88 d l / g の共重合ゴムを使用するのが、物性と加工性との 両方を満足させる上で、好ましい。

分子量分布:

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム 共重合ゴムの分子量分布(Mw/Mn)は3~50であ り、好ましくは3.3~40、さらに好ましくは3.5

		•
		•
		`*

~ 3 0 である。 上記分子量範囲のものは、 物性と加工性との組み合わせに優れている。

架橋密度:

本発明のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン
5 ランダム共重合体は、過酸化物架構により高い架橋密度
を与える。即ち、このランダム共重合体100gに対し
ジクミルバーオキサイド 0. 1 m o 1 を用いて170℃
×10分間プレス架橋したとき、共重合ゴムの有効網目
鎖密度νが1.5×10²⁰個/сm³以上であり、好ま
10 しくは1.8×10²⁰個/сm³以上、さらに好ましく
は2.0×10²⁰個/сm³以上である。

架橋密度と溶融流動性とのバランス Log(γ2/71)/ν:

エチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム 共重合ゴムについて、100°でのメルトフローカーブ から求めた0.4×10°dyn/cm²を示すときの ずり速度γ1と2.4×10°dyn/cm²を示すと きのずり速度γ2の比γ2/γ1の対数値の上記有効網 目鎖密度νによる商[Log(γ2/γ1)/ν]が0. - 20 04×10⁻¹⁹~0.20×10⁻¹⁹であり、好ましくは0. 042×10⁻¹⁹~0.19×10⁻¹⁹であり、さらに好まし

上記のようなエチレン・α-オレフィン・非共役ポリ エンランダム共重合体は、極性モノマーで変性されても 25 良いが、この変性物については詳細を後述する。

くは 0. 0 5 0 × 10⁻¹⁹~ 0. 1 8 × 10⁻¹⁹以上である。

			•
			ĺ
	÷		
·			

[共重合体の製造方法]

本発明において、上記のような特定のエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、エチレン(a)、炭素数3~20のαーオレフィン(b)及びノルボルネン骨格有する非共役ポリエン(c)を、エチレン(a)とαーオレフィン(b)とのモル比〔(a)/(b)〕が40/60~95/5の範囲となり、且つ非共役ポリエン(c)の含量が共重合体としてのヨウ素価で0.5~50(g/100g)の範囲となるように、下記式[IV]

V O (O R) n X 3-n ·· [IV]
式中、 R は炭化水素基、 X はハロゲン、 0 ≤ n ≤
3、

で表される可溶性バナジウム化合物または V X 4 で表されるバナジウム化合物、及び下記式 [V]

 R^{1}_{m} $A 1 X^{1}_{3-n}$ \cdots [V]

式 中、 R ¹ は 炭 化 水 素 基、 X ¹ は ハ ロ ゲ ン、 0 <m < 3、

で表される有機アルミニウム化合物を主成分として含有 20 する触媒を用いて、重合温度 3 0 ~ 6 0 ℃、特に 3 0 ~ 5 9 ℃及び重合圧力 4 ~ 1 2 k g f / c m ² 、特に 5 ~ 8 k g f / c m ² の条件で、且つエチレンと非共役ポリ エンとの供給量(モル比)を

0. 0 1 ≤ 非 共 役 ポ リ エ ン / エ チ レ ン ≦ 0. 2

25 の範囲として、共重合することにより得られる。 重合は

			•	
				•
		<i>\</i>		
	4,			

炭化水素媒体中で行うのが好ましい。

共重合反応において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、 具体的には一般式 V O R 。 X 。

10 より具体的には、VOCl3、VO(OC2 H3) C l2、

V O (OC $_2$ H $_3$) $_2$ C 1. V O (O $_1$ is o $_2$ C $_3$ H $_7$) C 1 $_2$.

V O (O - n - C $_2$ H $_5$) C i $_2$, V O (O C $_3$ H $_5$)

15 3 V O B r 3 .

25

V O (O - n - C 4 H 5) 3 、 V C l 3 ・ 2 O C 5 H 17 O H などを例示することができる。 V O C l 3 が好ましい。

共重合反応に使用される有機アルミニウム化合物触媒 20 成分としては、少なくとも分子内に1個のAI-炭素結 合を有する化合物が利用でき、例えば、

(i) 一般式R¹ m Al(OR²) n H p X q
 (ここでR¹ およびR² は炭素原子数通常 1 ないし 1 5
 個、好ましくは 1 ないし 4 個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なっていてもよい。 X はハロゲン、 m は 0 <

		•
		,

m ≦ 3 、 n は 0 ≦ n ≦ 3 、 p は 0 ≦ p ≦ 3 、 q は 0 ≦ q ≦ 3 の数であって、しかもm + n + p + q = 3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) 一般式M¹ AlR¹

5 (ここで M¹ は L i、 N a、 K であり、 R¹ は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの共アルキル化物などを挙げることができる。

前記の(1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。

10 一般式R¹ m A I (O R³) 3-m

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは 1. $5 \le m \le 3$ の数である)。

一般式R¹ m AlX_{3-m}

(ここでは R¹ は前記と同じ。 X はハロゲン、mは好ま

- 15 しくは0 < m < 3 である)。
 - 一般式R¹ m AlH_{3-m}

(ここで R 1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。

- 一般式R¹ m A I (O R²) n X q
- 20 (ここで R ¹ および R ² は前と同じ。 X はハロゲン、 0 ≤ m ≤ 3、 0 ≤ n < 3、 0 ≤ q < 3 で、 m + n + q = 3 である) で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウムなどのトリアル

		•
		•

WO 97/45466 PCT/JP97/01815

キルアルミニウム ; ジェチルアルミニウムエトキシド、 ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアル ミニウムアルコキシド; エチルアルミニウムセスキエト キシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのア ルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 R ¹ o. 5 A 1 (O R ¹) o. 5 などで表わされる平均組成 を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニ ウム ; ジエチルアルミニウムクロリド、 ジブチルアルミ ニウムクロリド、 ジェチルアルミニウムプロミドのよう なジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウ ムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、 エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルア ルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロ リド、 プロピルアルミニウムジクロリド、 ブチルアルミ ニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジ ハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアル ミニウム ; ジェチルアルミニウムヒドリド、 ジプチルア ルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒド リド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミ

10

15

20

25

ニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリ ドの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチ ルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウム ブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミ ドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化された アルキルアルミニウムを例示できる。

				•
			4.	
			·	
•				
	• 0			

本発明では、上記有機アルミニウム化合物として、

A 1 (E t) 2 C 1 / A 1 (E t) 1.5 C 1 1.5
のブレンド系を用いるのがよく、このモル比が 1 / 5 乃至 1 0 / 1、特に 1 / 2 乃至 8 / 1 であることが好ましい。このブレンド系を V O C 1 3 との組み合わせで用いると、キシレン不溶解分が 1 %以下のポリマーが得られる。

また、(i)に類似する化合物として、酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機ア
10 ルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として例えば、

(C ₂ H ₅) ₃ A 1 O A 1 (C ₂ H ₅) ₃ .
(C ₄ H ₅) ₂ A 1 O A 1 (C ₄ H ₂) ₂.
(C ₂ H ₅) ₂ A 1 N A 1 (C ₂ H ₅) ₇

15

25

C 6 H 5

などを例示できる。

前記(ii)に属する化合物としては、

L I A I (C 2 H 5) 6 、 L I A I (C 7 H 15) 4

20 などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド
又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

該共重合反応は炭化水素媒体中で行うことができ、炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘブタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、

			•
			,
÷			

5

10

15

20

メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、 ベンゼン、トルェン、キシレンのような芳香族炭化水素、 前記 重合性不飽和炭化水素なども例示することができる。 この 2 種以上の混合媒体であっても差しつかえない。

本発明のエチレン系ランダム共重合体を製造する方法において、共重合反応は連続法で実施される。 その際の重合反応系に供給される 可溶性バナジウム化合物 の濃度は重合反応系の可溶性バナジウム化合物の濃度の 1 0 倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、あっと好ましくは3ないし1倍の範囲である。

また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A 1 / V)は2以上、 好ましくは2 ないし5 0、 とくに好ましくは3 ないし2 0 の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。

ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に 希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は 重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃 度に調製して重合反応系に供給する方法が採用される。

共重合反応において、共重合反応系内の可溶性バナジ ウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は 0. 0 1 ないし 5 グラム原子/リットル、好ましくは 0. 0 5 ないし 3 グラム原子/リットルの範囲である。

25 また、共重合反応は、30~60℃、特に30~50

			•
			,
•			
	į.		

℃の温度で実施される。共重合反応は通常は連続法で実施される。その場合、重合原料のエチレン、αーオレフィン及びノルボルネン系ポリエン化合物、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、重合反応混合物が集合反応系から連続的に放出される。

共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触 媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分 ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲で ある。

10

15

20

2 5

共重合反応の際の圧力は通常は 4 ~ 1 2 k g f / c m

² 、特に 5 ~ 8 k g / c m ² に維持され、場合によっては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。
また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調整剤を存在させることもできる。

共重合に供給されるエチレンとαーオレフィンの供給割合は重合条件によっても異なるが、通常モル比で20 / 8 0 ないし8 0 / 2 0 程度であり、一方、エチレンと 非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

0.01≤非共役ポリエン/エチレン≤0.2
の範囲とするのがよい。生成するエチレン系ランダム共重合体中の各成分の割合が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成となるよう原料オレフィンの供給混合が制御される。また、共重合反応は、生成するエチレン系ランダム共重合体の極限粘度が本発明で規定した極

		,
		,
y • *		

限粘度に達するまで実施される。

共重合反応によって得られる生成共重合体溶液はエチレン系ランダム共重合体の炭化水素媒体溶液である。該生成共重合体溶液中に含まれるエチレン系ランダム共重合体の濃度は通常は2.0ないし20.0重量%、好ましくは2.0ないし10.0重量%の範囲にある。該生成共重合体溶液を常法に従って処理することによって本発明のエチレン系ランダム共重合体が得られる。

[変性ランダム共重合体]

10 本発明では、上記のようなエチレン・αーオレフィン・非共役ポリェンランダム共重合体は、極性モノマーによりグラフト変性されていても良い。

この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 2 ーヒドロ ロピル(メタ)アクリレート、 3 ーヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、 2 ーヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、 3 ークロロー2 ーヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、 グリセリンモノ(メタ)アクリレート、 ベンタエリスリトー
25 ルモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバン

		,
		**
		,
		3

15

モノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2 - (6 - ヒドロキシヘキサノイルオキシ)5 エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、α-メチロールアクリルアミド、2
10 - (メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなとが挙げられる。アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式

R ^{3 1}

 $-N-R^{32}$

(式中、 R 31 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R 32 は、水素原子、炭素数 1 ~ 1 2、 好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 2、 好ましくは6 ~ 8 のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。)

で示されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なく 25 とも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物とし ては、たとえば(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メ タ) アクリル酸 プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジ メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピ ル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸 5 シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメ タクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニル ジェチルアミン、 N - アセチルピニルアミンなどのビニ ルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、 N-メチルアクリルアミン、N, N-ジメチルアクリル 10 アミド、 N, N ージメチルアミノプロピルアクリルアミー ドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体、 p - アミノスチレンなどのアミノスチレン類、 6 - アミ ノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸 15

ェポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、 1 分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少な くとも 1 個以上有するモノマーが用いられる。

イミドなどが挙げられる。

 20
 このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルスタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、ステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、

			•
		,	
			•
		e e	

ル、イタコン酸のモノおよびグシジルエステル、プテン トリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シ トラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド - シスーピシクロ [2, 2, 1] ヘプト5 - エン- 2. 5 3 - ジカルボン酸 (ナジック酸TM) のモノおよびジグリ シジルエステル、エンドーシスーピシクロ [2, 2, 1] ヘプトー 5 ーエンー 2 ーメチルー 2, 3 ージカルボン酸 (メチルナジック酸 TM) のモノおよびジグリシジルエス テル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステル 10 などのジカルボン酸モノおよびジグリシジルエステル (モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数 1~12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシ ジルエステル、アリルグリシジルエーテル、 2 - メチル アリルグリシジルエーテル、スチレン- p - グリシジル 15 エーテル、 3, 4 - エポキシ-1 - ブテン、 3, 4 - エ ポキシー 3 ーメチルー 1 ーブテン、 3、 4 ーエポキシー 1-ペンテン、3、4-エポキシ-3-メチル-1-ペ ンテン、 5, 6-エポキシー1-ヘキセン、ピニルシク ロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

20 芳香族ピニル化合物は、下記式

25

$$R^{-1}$$
|
 $C H_{2} = C$
|
 $\Phi - (R^{2}) n$

		,
		•

(式中、 Φ はベンゼン環又は複素環であり、 R ¹ は、 水 素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基たとえばメチル 基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

R² は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基またはハロゲン原子 であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 イソプロピル基および塩素原子、臭素原子、ョウ素原子 である。 n は通常 0 ~ 5 、 好ましくは 1 ~ 5 の整数であ る。)

で表される。

- 10 このような芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、αーメチルスチレン、οーメチルスチレン、pーメチルスチレン、pークロロスチレン、mークロロスチレン、pークロロメチルスチレン、4ービニルビリジン、2ービニルビリジン、5ーエ15 チルー2ービニルビリジン、2ーメチルー5ービニルビ
- リジン、 2 ーイソプロペニルピリジン、 2 ービニルキノリン、 3 ービニルイソキノリン、 N ービニルカルバゾール、 N ービニルピロリドンなとが挙げられる。

不飽和カルボン酸類としては、たとえばアクリル酸、

20 メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ピシクロ [2,2,1] ヘプトー2ーエンー5,6ージカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(たとえば酸の不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(たとえば酸25 無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)

		,
*		

が挙げられる。

15 これらの中では、(メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシェチル(メタ) アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、20 プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙

		•

[変性ランダム共重合体の調製]

変性ランダム共重合体は、上記のようなランダム共重合体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。

5 ランダム共重合体に、上記のような極性モノマーをグ ラフト重合させる際には、極性モノマーは、ランダム共 重合体 1 0 0 重量部に対して、通常 1 ~ 1 0 0 重量部、 好ましくは 5 ~ 8 0 重量部の量で使用される。

このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に10 行なわれる。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ 化合物などを用いることができる。

有機過酸化物としては、たとえばジクミルパーオキサイド、ジーt-ブチルパーオキサイド、2,5ージメチル-2,5ーピス(t-ブチルパーオキシ)へキサン、2,5ージメチルー2,5ーピス(t-ブチルパーオキシ)へキシンー3、1,3ーピス(t-ブチルパーオキシ)ベラレート、ベンゾイルパーオキサイド、パーオキシーパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,3,5ートリメチルヘキサノイルパーオキサイド、3,3,5ートリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2,4ージクロロベンゾイルパーオ

キサイド、 m - トルイルパーオキサイドなどが挙げられ

25

		•	
			•
		15.	
	41.)		

る。

アゾ化合物としては、 たとえばアゾイップチロニトリル、 ジメチルアゾイップチロニトリルなどが挙げられる。 ラジカル開始剤は、 ランダム共重合体 1 0 0 重量部に対して、 0. 001~10重量部程度の量で使用されることが望ましい。

ラジカル開始剤は、ランダム共重合体および極性モノ マーとそのまま混合して使用することもできるが、少量 の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この 有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶 10 媒であれば特に限定することなく用いることができるが、 たとえばベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香 族 炭 化 水 素 溶 媒 、 ペ ン タ ン、 ヘ キ サ ン、 ヘ プ タ ン、 ォ ク タン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、 シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒド 15 ロナフタレンなどの脂環族炭化水素系溶媒、クロルベン ゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メ チレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロル エチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノー ル、 n - プロピノール、 i s o - プロパノール、 n - ブ 20 タノール、sec-ブタノールおよびtert-ブタノ ールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチル ケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶 媒、酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステ ル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジー 2 5

		•
	e p	

n - アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系 溶媒 を用いることができる。

またランダム共重合体に極性モノマーをグラフト重合 させる際には、 遠元性物質を用いてもよい。 遠元性物質 を用いると、 極性モノマーのグラフト量を向上させるこ とができる。

還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、 コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、

10 亜硫酸塩、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、さらには-S H、 S O 3 H、 - N H N H 2 、 - C O C H (O H) -などの基を含む化合物が挙げられる。

このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N, Nージメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、 p ートルエンスルホン酸などが挙げられる。

本発明では、 還元性物質は、 ランダム共重合体 1 0 0 20 重量部に対して、 通常 0 . 0 0 1 ~ 5 重量部、 好ましく は 0 . 1 ~ 3 重量部の量で用いることができる。

25

ランダム共重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえばランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、

		•
		•
•		
	*	

好ましくは80~190℃の温度で、0.5~15時間、 好ましくは1~10時間反応させることにより行うこと ができる。

上記の有機溶媒は、ランダム共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などを用いることができる。

また押出機などを用いて、無溶媒で、ランダム共重合 10 体と極性モノマーとを反応させて、変性ランダム共重合 体を製造することもできる。

この反応は、通常ランダム共重合体の融点以上、具体的には 1 2 0 ~ 2 5 0 ℃の温度で、通常 0 . 5 ~ 1 0 分間行なわれることが望ましい。

15 このようにして得られる変性ランダム共重合体の変性 量(極性モノマーのグラフト量)は、通常 0. 1 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 0. 2 ~ 3 0 重量 % であることが望ましい。

[加硫可能なゴム組成物]

20 本発明のエチレン・αーオレフィン・ポリェンランダム共重合体は、未加硫のままでも用いることもできるが、加硫物として用いると、より一層優れた特性を発現することができる。

本発明に係る共重合体は、加硫剤を使用して加熱する 25 方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法

		•
	~ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	

20

25

等により、加硫することができる。

本発明のエチレン・αーオレフィン・ポリエンランダム共重合体には、目的に応じて他の成分を適宜含有することができるが、このゴム組成物においては、エチレン・αーオレフィン・ポリエン共重合体を、全ゴム組成物中20重量%以上好ましくは25重量%以上の量で含有していることが望ましい。

また他の成分としては、たとえば補強剤、無機充塡剤、 軟化剤、老化防止剤(安定剤)、加工助剤、さらには発 泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、 脅色剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げる ことができる。他の成分は、用途に応じて、その種類、 含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強 剤、無機充塡剤、軟化剤などを用いることが好ましく、 以下により具体的に示す。

[補強剤および無機充塡剤]

補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FE
 F、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸塩などが挙げられる。

無機充塡剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。ゴム組成物は、補強剤および/または無機充塡剤を、

			•	
				•
÷				

PCT/JP97/01815

エチレン・α - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 2 0 0 重量部好ましくは 1 0 ~ 1 8 0 重量部の量で含有することができる。

このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、

5 引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上 された加硫ゴムが得られる。

また、無機充塡剤を上記のような量で配合すると、加 硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすること ができ、またコストを引き下げることができる。

10 [軟化剤]

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、バラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸コ、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸・配合、

これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。

25 ゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・α

			•
			•
•			

ー オレフィン・ポリエン共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 重量部、特に好ましくは 1 0~ 1 0 0 重量部の量で含有することができる。

5 [老化防止剤]

このゴム乃至ゴム組成物は、老化防止剤を使用しなくても優れた耐熱性、耐久性を示すが、老化防止剤を使用すれば、製品寿命を長くすることが可能であることも通常のゴムにおける場合と同様である。この場合に使用される老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤などが挙げられる。

アミン系老化防止剤としては、具体的には、フェニル - α - ナフチルアミン、フェニル - β - ナフチルアミン 等のナフチルアミン系老化防止剤;p-(p-トルエン 15 ・スルホニルアミド) -ジフェニルアミン、 4, 4-(α. α – ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、 4, 4′ - ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミ ンとアセトンとの高温反応生成物、 ジフェニルアミンと アセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニ 20 リンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジ イソプチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルア ミン、 ジオクチル化ジフェニルアミン、 p, p ′ - ジオ クチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミ ン等のジフェニルアミン系老化防止剤; N, N′-ジフ 25

			*
			•
			٠
į.			
	÷		

ェニルー p - フェニレンジアミン、 n - プロピルー N ′ - フェニル - p - フェニレンジアミン、 N, N′ - ジー 2 - ナフチル-p-フェニレンジアミン、 N - シクロヘ キシル - N′ フェニル - p - フェニレンジアミン、 N -フェニル - N′ - (3 - メタクリロイルオキシー 2 - ヒ 5 ドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミン、 N. N ′ ーピス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジア ミン、 N、 N′ - ピス(1、 4 - ジメチルペンチル) p-フェニレンジアミン、 N, N'-ピス (1-エチル 10 - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、 N - (1. 3 - ジメチルプチル) - N′ - フェニル - p -フェニレンジアミン、フェニル、ヘキシル-p-フェニ レンジアミン、フェニル、オクチルーp-フェニレンジ アミン等のpーフェニレンジアミン系老化防止剤などが 15 挙げられる。

フェノール系老化防止剤としては、具体的には、スチレン化フェノール、2,6-ジー t - ブチルー 4 - メチルフェノール、2,6-ジー t - ブチルー p - エチルフェノール、2,4,6-トリー t - ブチルフェノール、プチルヒドロキシアニソール、1 - ヒドロキシー3 - メチルー4 - イソプロピルベンゼン、モノー t - ブチルー p - クレゾール、モノー t - ブチルー m - クレゾール、フェノール、ブチル化ビスフェノールA、2,2'-メチレン・ビスー(4-メチルー6-t-ブチルフェノール)、2,2'メチ

			•
			•
		•	

レンーピスー(4 -エチルー6-t-ブチルフェノール)、 2, 2'-メチレンーピス (4-メチルー6-t-/= ルフェノール)、 2, 2′ - イソブチリデンービス~ (4, 6 - ジメチルフェノール)、4, 4' - ブチリデ ン- ビス- (3 - メチルー 6 - t - ブチルフェノール)、 5 4. 4'-メチレンーピスー(2, 6 ~ ジーtープチル フェノール)、 2, 2 - チオービスー(4 - メチルー 6 - t - プチルフェノール)、 4, 4′ - チォービス -(3-メチル-6-t-プチルフェノール)、 4, 4 ' - チォービスー(2 - メチルー6 - ブチルフェノール)、 10 4. 4'-チオービス- (6-t-ブチル-3-メチル フェノール)、 ピス (3-メチル-4-ヒドロキシ-5 - t - ブチルベンゼン) スルフィド、 2, 2 - チオ [ジ エチルービスー3ー (3, 5 - ジー t - ブチルー4 - ヒ ドロキシフェノール) プロピオネート]、 ピス [3,3 15 - ビス (4 ′ - ヒドロキシー 3 ′ - t - ブチルフェノー ル) プチリックアッシド] グリコールエステル、ピス 「2 - (2 - ヒドロキシ-5 - メチル-3 - t - ブチル ベンゼン) - 4 - メチル - 6 - t - プチルフェニル] テ レフタレート、1, 3, 5ートリス (3′, 5′ージー 20 t - ブチルー 4 ′ - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレ ート、 N. N' - ヘキサメチレン - ピス (3 , 5 - ジー t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシアミド)、 N ーオクタデシルー3ー(4′ーヒドロキシー3′、5′ - ジー t - ブチルフェノール) プロピオネート、テトラ 25

· • /
•
·

5

10

イオゥ系老化防止剤としては、具体的には、 2 ーメルカプトベンゾイミダゾール、 2 ーメルカプトベンゾイミダゾール 5 ぎ グゾールの亜鉛塩、 2 ーメルカプトメチルベンゾイミダゾール。 2 ーメルカプトメチルベンゾイミタゾールの亜鉛塩、 2 ーメルカプトメチルイミダソールの亜鉛塩、 2 ーメルカプトメチルイミダソールの亜鉛塩、ジミリスチルチオジプロピオネート、 ジラウリルチオジプロピオネート、 ジステリアルチオジプロピオネート、 20 ジトリデシルチオジプロピオネート、 ペンタエリスリト

これらの老化防止剤は、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

ールーテトラキスー (βーラウリルーチオプロピオネー

25 このような老化防止剤の配合量は、エチレン・αーオ

ト)などが挙げられる。

		•

レフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 1 0 0 重 量部に対して、通常 0. 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 5 重量部とするのが望ましい。

[加工助剤]

5 加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。 具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、 ラウリン酸 などの酸、 これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

加工助剤は、エチレン・α-オレフィン・ポリエン共 重合体 1 0 0 重量部に対して、 1 0 重量部以下好ましく は 5 重量部以下の量で適宜用いることができる。

[加硫剤]

20

15 また、ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に通常加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合する。

加硫剤としては、イオウ、イオウ系化合物および有機 過酸化物などを用いることができる。この中でも耐熱老 化性に優れる加硫剤である有機過酸化物が好ましい。

イオウの形態は特に限定されず、たとえば粉末イオウ、 沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性 イオウなどを用いることができる。

イオウ系化合物としては、具体的には、塩化イオウ、 25 二塩化イオウ、高分子多硫化物、モルホリンジスルフィ

	•

ド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。

また有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルバ ーオキサイド、ジーt-プチルパーオキサイド、ジーt 5 - ブチルパーオキシー 3、 3、 5 - トリメチルシクロヘ キサン、 t-ブチルクミルパーオキサイド、ジーt-ァ ミルパーオキサイド、 t-ブチルヒドロパーオキサイド、 2, 5 - ジメチルー 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ ン) ヘキシンー3、2, 5 - ジメチルー2, 5 - ジ (ベ 10 ンゾイルパーオキシ) ヘキサン、 2, 5 ~ ジメチルー 2, 5 - モノ(t- ブチルパーオキシ) ヘキサン、 α, α′ - ビス (t - プチルパーオキシーm - イソプロピル) ベ ンゼン等のジアルキルパーオキサイド類; t - プチルパ ーオキシアセテート、 t-プチルパーオキシイソプチレ 15 ート、 t-ブチルパーオキシピバレート、 t-プチルパ ーオキシマレイン酸、 t - ブチルパーオキシネオデカノ エート、 t-ブチルパーオキシベンソエート、 ジーt-ブチルパーオキシフタレート、 1, 1 - ビスーt-ブチ ルパーオキシー3, 3, 5 - トリーメチルシクロヘキサ 20 ン等の パーオキシェステル類 ; ジシクロヘキサノンバー オキサイド等のケトンパーオキサイド類;およびこれら の混合物などが挙げられる。

中でも、半減期 1 分を与える温度が 1 3 0 ℃ ~ 2 0 0 25 ℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミ

		•	
		•	
	•		
	1.4		

ルパーオキサイド、ジーt-プチルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキシー 3、 3、 5 - トリメチルシク ロヘキサン、 t-ブチルクミルパーオキサイド、ジーt - アミルパーオキサイド、 t - プチルヒドロパーオキサ イド、 2、 5 - ジメチルー 2、 5 - ジ(t - ブチルパー オキシン) ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-モノ (t - プチルパーオキシ) ヘキサン、 1、 1 - ビス - t - ブチルバーオキシー 3、 3、 5 - トリーメチルシ クロヘキサンなどの有機過酸化物が好ましく用いられる。 10 一加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物であるときには、 エチレン・α - オレフィン・ポリエン共 重 合 体 (A) 1 00 重量部に対して、0.1~10 重量部好ましくは0. 5~5重量部の量で、有機過酸化物であるときには、エ チレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体 (A) 1 0 0 gに対して、0.001~0.05モル好ましくは0. 15 0 0 2 ~ 0. 0 2 モルの量で適宜用いられることが望ま しい。

[加硫促進剤]

25

また加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる
20 場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

加硫促進剤としては、具体的に、 N - シクロヘキシル- 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、 N - オキシジェチレン- 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N - ジイソプロピル- 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物、 2 - メル

		•
		•
	20	
	,	

カプトベンゾチアゾール、2-(2、4-ジニトロフェ ニル) メルカプトベンソチアゾール、2-(2, 6-ジ エチルー4-モルホリノチオ) ベンソチアソール、ジベ ンソチアジルジスルフィド、 2 - (4′ - モルホリノジ 5 チォ)ベンソチアソールなどのチアソール系化合物、ジ フェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジォル ソニトリルグアニジン、 オルソニトリルバイグアナイド、 ジフェニルグアニジンフタレートなどのグァニジン化合 物、アセトアルデヒドーアニリン反応物、ブチルアルデ 10 ヒドーアニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、ア セトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまた はアルデヒドーアンモニア系化合物、2-メルカプトイ ミダゾリン(エチレンチオ尿素)などのイミダゾリン系 化合物、チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブ 15 チルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリ ルチオユリアなどのチオユリア系化合物、テトラメチル チウラムモノスルフィド、 テトラメチルチウラムジスル フィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブ チルチウラムジスルフィド、 ペンタメチレンチウラムテ トラスルフィドなどのチウラム系化合物、ジメチルジチ 20 オカルバミン酸亜鉛、ジェチルジチオカルバミン酸亜鉛、 ジーn-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニ ルジチオカルバミン酸亜鉛、 ブチルフェニルジチオカル バミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、 ジメチルジチオカルバミン酸セレン、 ジメチルジチオカ 25

				•	
					•

ルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物、 ジブチル キサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物、 亜鉛華などが挙げられる。

上記のような加硫促進剤は、エチレン・αーオレフィ 5 ン・ポリエン共重合体(Α) 1 0 0 重量部に対して、 0. 1 ~ 2 0 重量部好ましくは 0. 2 ~ 1 0 重量部の量で用 いることが望ましい。

[加硫助剤(多官能性モノマー)]

また、加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤(多官能性モノマー)を有機過酸化物1モルに

対して 0. 5 ~ 2 モル好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。

加硫助剤としては、具体的には、イオウ、 p - キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、 トリメチロールプロバントリアクリレート、 エチレングリコールジメタクリレート、 ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの (メタ) アクリレート系化合物、 ジアリルフタレート、 トリアリルシアヌレートなどのマレイミド合物、 m - フェニレンビスマレイミドなどのマレイミドス化合物、 ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[発泡剤]

10

ゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

25 発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用

		•
		•
	9	

いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、 重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウ ム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機 発泡剤、 N, N′-ジメチル-N, N′-ジニトロソテ 5 レフタルアミド、 N, N′ - ジニトロソペンタメチレン テトラミンなどのニトロソ化合物、アソジカルボンアミ ド、 アゾビスイソプチロニトリル、 アゾシクロヘキシル ニトリル、アゾジアミノベンゼン、 バリウムアゾジカル ボキシレートなどのアゾ化合物、 ベンゼンスルホニルヒ 10 ドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p, p′-オキシピス (ベンゼンスルホニルヒドラジド)、 ジフェ ニルスルホンー 3, 3′ - ジスルホニルヒドラジドなど のスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4. 4 - ジフェニルジスルホニルアジド、 p - トルエンスル 15 ホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

発泡剤は、エチレン・αーオレフィン・ポリエン共重合体 1 0 0 重量部に対して、 0. 5 ~ 3 0 重量部好ましくは 1 ~ 2 0 重量部の量で用いることができる。 このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重 0. 0 3 ~ 0. 8 g / c m 3 の発泡体を製造することができる。

また、発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、 ²⁵ 発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解

		•
		•
	*	
,		
	•	

促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡 助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、 しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙 げられる。

5 発泡助剤は、エチレン・α-オレフィン・ポリエン共 重合体 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 ~ 1 0 重量部好ま しくは 0. 1 ~ 5 重量部の量で用いることができる。 [他のゴム]

本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない 範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イ ソプレンゴム(IR)などのイソプレン系ゴム、ブタジ エンゴム(BR)、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、 アクリロニトリルーブタジエンゴム(NBR)、クロロ プレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴム、シリコー ンゴムを挙げることができる。

15

20

25

特に有機過酸化物架橋の場合には、BR、SBR、シリコーンゴム等の架構効率の高いゴムとブレンドすることが好ましい。

さらに従来公知のエチレン・αーオレフィン系共重合 ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記のエチレン・αー オレフィン・ポリエン共重合体以外のエチレン・αーオ

	*	
4.		
	· 🛵 .	

10

15

20

いることができる。

また、スチレン系樹脂(PS)、アクリロニトリル・スチレン系樹脂(AS)の耐衝撃性向上を目的としてプレンドすると、既存EPTよりもグラフト効率が高く、グラフト化が容易で、好適である。また、TPOの原料として用いても、既存EPTよりも有機過酸化物の効率が高く好適である。

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・α - オレフィン・ポリエン共重合体および上記のような他 の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調 製することができる。 たとえばパンパリーミキサー、ニ ーダー、 インターミックスのようなインターナルミキサ - 類を用いて、エチレン・α - オレフィン・ポリェン共 重合体および他の成分を、80~170℃の温度で3~ 1 0 分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤 または加硫助剤などを加えて、オープンロールなどのロ - ル類 あるいはニーダーを用いて、 ロール温度 4 0 ~ 8 0 ℃で 5 ~ 3 0 分間混練した後、分出しすることにより 調 製 す る こ と が で き る。 こ の よ う に し て 通 常 リ ボ ン 状 ま たはシート状のゴム組成物(配合ゴム)が得られる。上 記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合に は、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練する こともできる。

[加硫ゴム]

25 本発明に係るゴム組成物の加硫物(加硫ゴム)は、上

		•
		•
	٠.	
•		

記のような未加硫のゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

5

10

15

25

熱することが好ましい。

上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスピーズ流動床、UHF (極超短波電磁波)、スチーム、LCM (熱溶融塩槽) などの加熱形態の加熱槽を用いて、150~270℃の温度で1~30分間加

また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、 0 . 1 ~ 1 0 Me V、好ましくは 0 . 3 ~ 2 Me Vのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が 0 . 5 ~ 3 5 Mrad、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 Mradになるように照射すればよい。成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。

金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に 20 成形・加硫される。

上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、ウェザーストリップ、ドアーグラスランチャンネル、窓枠、ラジェータホース、ブレーキ部品、ワイパーブレードなどの自動車工業部品、ゴムロール、ベルト、パッキン、ホースなどの工業用ゴム製品、アノードキャップ、グロメッ

			•	
				•
3-				
		4.9		

トなどの電気絶縁材、電線被覆材、建築用ガスケット、 土木用シートなどの土木建材用品、ゴム引布などの用途 に用いることができる。

また発泡剤を含有するゴム配合物を加熱発泡させて得 5 られる加硫発泡体は、断熱材、クッション材、シーリン グ材などの用途に用いることができる。

発明の効果

本発明に係るエチレン・αーオレフィン・ノルボルネン系非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法によれば、優れた過酸化物架橋性を有し、流動性、耐熱老化性に優れ、しかも機械的特性に優れたエチレン・αーオレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することが出来る。

15 また、本発明に係るエチレン・αーオレフィン・ノルボルネン系非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法は、エチレン・αーオレフィン・ノルボルネン系非共役ポリエンランダム共重合体を効率良く製造できる。

また、本発明のエチレン・αーオレフィン・ノルボル
20 ネン系非共役ポリエンランダム共重合体は、架橋性に優れており、少量の過酸化物等で有効に架橋を形成することができ、架橋したゴム組成物は、耐熱老化性、機械的強度、耐候性、耐オゾン性に優れている。

			•
			•
·			

以下、本発明を優れた効果を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

以下の例における測定は次の通り行った。

[組成]

5 共重合体の組成は¹³C - NMR法で測定した。

[ョウ素価]

滴定法により求めた。

[極限粘度]

極限粘度 [η] は 1 3 5 °C、デカリン中で測定した。

10 [分子量分布]

GPCにより求めた重量平均分子量 Mw/数平均分子 量Mnの比で表した。 GPCには、カラムに東ソー(株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオ ルソジクロロベンゼンを用いた。

15 $\begin{bmatrix} \gamma_2 / \gamma_1 \end{bmatrix}$

1 0 0 ℃でのメルトフローカーブをもとめ、ずり応力
0. 4 × 1 0 ° d y n / c m ² を示すときのずり速度 γ
¹ と、ずり応力 2. 4 × 1 0 ° d y n / c m ² を示すと
きのずり速度 γ 2 の比を求めた。

20 [有効網目鎖密度]

JIS K 6 2 5 8 (1993年) に従い、トルエンに37℃×72時間浸漬させ、F1ory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

 ν (個/c m³) = ν _R + l n (1 - ν _R) + μ ν _R² $/ - V_0 (\nu$ _R^{1/3} - ν _R / 2)

		•
		•
•		
~ •		

ν R : 膨潤した加硫ゴム中における純ゴムの容積 (純ゴム容積 + 吸収した溶剤の容積)にたい する純ゴムの容積分率

μ : ゴムー溶剤の相互作用定数 (0. 4.9)

5 V。: 溶剤の分子容

ν (個 / c m ³): 有効網目鎖密度。 純ゴム l c m ³ の有効網目鎖の数

サンプルの作製: ランダム共重合体 1 0 0 g に対し、 ジクミルパーオキサイド 0. 0 1 モルを添加し、混練温 10 度 5 0 ℃で、以下の通り行った。

混練方法: 試験用練りロール機は、SRIS 2603 (ゴム用標準練りロール機)に規定する150×330mm (6×13型) 試験用標準練りロールを用いる。

15 ロール機の温度を50±2℃に設定し、ロール間隙を0.5 mmに調節し、ゴムを高速側に巻き付け3/4切り返しを左右交互に各1回行う。所要時間1.0。

その後、ジクミルパーオキサイド 0. 0 1 モルを添加 し、 3 / 4 切り返しを左右交互に各 3 回行う。 3 / 4 切 り返しとは、ロール幅の 3 / 4 だけ切り込み、ロール上 のたまりが見えなくなるまでナイフで切り込みを入れて おく。

この操作を左右交互に 3 0 秒ごとに行う。 所要時間 1 3. 0。

25 ロールからバッチを切り取り、ロール間隙を約0.5

			,
			•
		i.	

mmにしながら、丸め通しを 6 回行う。 所要時間 2. 0。 バッチの質量を計り、質量の変化が、 総質量の± 1 % 以内になければならない。

最終の厚さが約 2. 2 m m になるように加硫用シート 5 として取り出す。

得られたサンプルを、100トンプレス機で、170 ℃×10 分プレス加硫して測定サンプルとする。

[γ 2 / γ 1 と架橋密度の関係]

Log(ү2/ү1)/νを計算より求めた。

10 [キシレン抽出残率]

25

前処理として、試料約5gをルミナーにはさみ160 ±5℃のハンドプレスを用い厚さ0.5 mmのシートを作 製する。1~2gを切り取り、1 mm 角以下の大きさに裁 断する。

15 ステンレス篭を秤量し、この時の重量を A とする。 ステンレス篭に試料 1 ± 0 . 1 g を採取し秤量する (このときの重量を B とする)。

300mlの平底フラスコに沸石とキシレン200m 1入れる。

20 コンデンサー用冷却水を通水、シール用窒素を流す。 ソックスレー抽出器をセットし、 遠流開始する。 遠流 速度を 4 ~ 6 分とし、 5 時間抽出を行う。

環流終了後、試料を取り出し、常温のn-ヘプタン、 アセトンで置換し、105℃で1時間減圧乾燥する。1 時間放冷後、試料を秤量し、この時の重量をCとする。

		,
		•
		ž
	•	

計算を次のように行う。

С — В

キシレン抽出算率 = ---- × 1 0 0 (%)

B - A

5 小数点以下1桁を測定値とする。

実施例1

20

提 押 羽 根 を 備 え た 実 質 内 容積 1 0 0 リットルのステンレス 製 重 合器 (攪 拌 回 転 数 = 2 5 0 r p m) を 用 い て、連続的にエチレン・プロピレン・5 ービニルー2ーノル が ルネンの 3 元 共重 合を行った。 重 合器 側 部 より 液 相 へ毎 時 へ キ サンを 6 0 リットル、エチレンを 3. 7 kg、プロピレンを 8. 8 kg、 5 ー ピニルー 2 ー ノル ボルネンを 3 2 0 gの速度で、また水素を 4 0 リットル、触媒として (a) V O C 1 3 を 3 2 m モル、 (b) A 1 (E
t) 2 C 1 を 1 6 0 m モル、 A 1 (E t) 1.5 C 1 1.5 を 3 2 m モルの速度で連続的に供給した。

共重合反応は40℃で行った。

以上に述べたような条件で共重合反応を行うと、 ェチレン・プロピレン・5 - ピニル - 2 - ノルボルネン共重合体が均一な溶液状態で得られた。

重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、5 5 ℃、4 8 h 真空乾燥を行った。

25 共重合体のエチレン含量は74m01%、極限粘度

		•
4		
· ·		

[7] は 1. 8 9 d 1 / g、 5 - ビェルー 2 - ノルボル
ネン含量がヨウ素価で 7. 5 であった。 この共重合体の
メルトフローカーブより求めた 7 2 / 7 1 は 1 1 5. 8、
有効網目鎖密度 ν は 2 9. 7 × 1 0 19個 / c m 3 、 L ο
g (7 2 / 7 :) / ν は 0. 0 6 9 の値をとった。
実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 8

実施例1において、重合条件を表3のとおり変えることにより、異なる性状の共重合体を得た。得られた共重合体を実施例1と同様に評価した。重合条件、共重合体を表3に示す。

実施例10

まず、表 1 に示す配合剤を、 1. 7 リットル容量のバンバリーミキサーを用いて、 1 4 0 ~ 1 5 0 ℃の温度で5 分間混練し、配合物(1)を得た。

15

10

表 1

配合刺		配合量(重量部)
EPTゴム (A成分)	* 1	1 0 0
亜鉛華	* 2	5
ステアリン酸	* 3	1
H A F カーポンプラック	* 4	5 0
軟化剤	* 5	ι ο
活性剤	* 6	1
ヒンダードフェノール系老化防止剤	* 7	2
イオウ系老化防止剤	* 8	4

		•
		•

*1: エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボル ネン共 重 合体ゴム (1)

実施例1記載の共重合ゴム

エチレン/プロピレン (モル比) = 74/26

5 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.

8 9 d 1 / g

ョゥ素価= 7.5

*2: 堺化学工業(株)製

*3: 日本油脂(株)製、椿(商標)

10 *4: 旭カーボン (株) 製、旭井70 (商標)

*5: 出光興産 (株) 製、ダイアナプロセスオイル PW

3 8 0 (商標)

*6: ポリエチレングリコール、分子量=4000

*7: チ バ ガ イ ギ ー (株)、 イ ル ガ ノ ッ ク ス 1 0 1 0 (商

15 標)

*8: 大内新興化学工業(株)製、ノクラック M B (商標)

次に、上記配合物(1)を8インチォープンロール [日本ロール(株)製]に巻付け、このオープンロール 20 上で表 2 に示す配合処方になるように配合剤を添加し、 3 分間混練した後、シート出しして厚さ 3 m m のシート を得た。このときロール表面温度は、前ロールが 5 0 ℃、 後ロールが 6 0 ℃であった。

			•
			· 2
		€.	

表 2

配合剤		配合量(重量部)
配合物(1)		1 7 3
有機過酸化物(B成分)	* 9	7. 0
架構助剤	* 1 0	4. 0

*9:三井石油化学工業 (株) 製、三井 D C P - 4 0 C 10 (商標)

ジクミルパーオキサイド(濃度40%)

*10:三新化学 (株) 製、サンエステル E G (商標)

上記のようにして得られた配合物(2)をプレス成形 機 [コータキ精機(株)製]を用いて、型温度170℃ で20分間加熱し、2mm厚の加硫シートを得て、モジ ュラス、引張特性、架橋密度、老化特性の測定に供した。 これらの測定方法は、次の通りである。

(1) モジュラス

JIS K 6301に従って、測定温度25℃、引 20 張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、加確 シートが50%伸長したときのモジュラスM25を測定し た。

(2)引張特性

J I S K 6 3 0 1 に従い、測定温度 2 5 ℃、引張 25 速度 5 0 0 m m / 分の条件で引張試験を行ない、加硫シ

			:
			•
		Ġ.	
		1	

ートの破断時の伸びEBと強度TB及び硬度HAを測定した。

(3) 有効網目鎖密度(架橋密度の指標)

J I S K 6 3 0 1 に従って、 3 7 ℃のトルェン中 5 に加硫シートを浸漬し、次の式より有効網目鎖密度を算 出した。

 ν (@ / c m³) = [ν_R + I n (1 - ν_R)

 $+ \mu \nu_R^2$) / - V_0 ($\nu_R^{1/3} - \nu_R$ / 2)

ν a : 膨潤した加硫ゴム中における膨潤した純ゴム の容積(純ゴム容積 + 吸収した溶剤の容積)

10 の容積(純ゴム容積+吸収した溶剤の容

に対する純ゴムの容積分率

μ : ゴムー溶剤間の相互作用定数 (0. 49)

V。: 溶剤の分子容

ν (個 / c m ³):有効網目鎖濃度。 純ゴム 1 c c 中の有効網目鎖の数。

(4) 圧縮永久歪み

J I S に 準拠し、 圧縮 永久 歪み C s を 求めた。 尚、 1 7 0 ℃ × 2 5 分加硫 した サンブルを 使用 し、 1 0 0 トン 電気 プレスの条件で求めた。

20 (5) 老化特性

15

25

J I S K 6 3 0 1 に従い、加硫シートを 1 7 5 ℃ のオープン中に 1 6 8 時間入れて老化させた後、 測定温度 2 5 ℃、 引張速度 5 0 0 m m / 分の条件で引張試験を行ない、加硫シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率 A R (E B) を

			•
			•
\$.			

算出した。また、硬さの変化Aμも求めた。

(6)成形加工性

(a) ロール加工性

上記方法により混練した混練物を室温で24時間放置した。この混練物1.5kgを8インチオープンロールを用いてロール温度50℃、ロール間隙5mmに保ち、ロールへの巻き付きの様子を観察し、ロール加工性として5段階評価した。

[5段階評価]

10 5 … ゴムバンドがロールに完全に密着しており、バンドがスムーズに回転している。

4 … ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール表面からときどき離れる。

3 … ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール

15 表面から離れる。

2 ··· ロール表面にバンドが密着せず、手を添えないとロール加工できない。

1 … ロール表面にバンドが全く密着せずに垂れ下がり、 手を添えないとロール加工できない。

20 (b)押出加工性

上記方法により混練した混練物を室温で24時間放置した。 この混練物を50ミリ押出機を用いて、下記の条件で押出し、押出加工性の指標として押出肌の5段階評価を行なった。

25 [押出条件]

•

L / D = 1 4, 5 0 ミリ押出機、モディファイ・ガーベダイを使用

押出温度:シリンダー後/シリンダー前/ヘッド = 6 0 ℃ / 7 0 ℃ / 8 0 ℃

- 5 [5段階評価]
 - 5 … 表面凸凹が全くなく、光沢が良好
 - 4 … 表面凸凹がほとんどなく、 光沢なし
 - 3 … 表面凸凹が僅かにあり、光沢なし
 - 2 … 表面凸凹があり、光沢なし
- 1 ··· 表面に大きな凸凹があり、光沢全くなし 結果を表 3 に示す。

実施例11

15

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ピニルー 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ピニル

- 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2)を用いた 以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ピニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2):

- 20 エチレン/プロピレン(モル比) = 7 5 / 2 51 3 5 ℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.
 - 8 3 d 1 / g

ョウ素価=10.9

結果を表4に示す。

25 実施例12

			•
			•
			29.
	H ₁		
•			

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル-2 - ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル-2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 3)を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・5 - ピニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例3):

ェチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 2 6 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.

10 7 5 d l / g ョウ素価 = 1 8. 4 結果を表4に示す。

実施例 1 3

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル- 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・1 - ブテン・5 - ビニル- 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 4) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・1 -ブテン・5 -ピニル-2 -ノルボルネ

20 ン共重合体ゴム(実施例4):

エチレン/1-ブデン(モル比) = 8 1 /1 9

135℃デカリン中で測定した極限粘度〔ヵ〕=2.

6 2 d 1 / g

ョゥ素価= 5. 4

25 結果を表 4 に示す。

•	

実施例14

実施例 1 0 に おいて、 実施例 1 の エチレン・プロピレン・5 ー ピニルー 2 ー ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、 下記のエチレン・プロピレン・5 ー ピニルー 2 ー ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 5) を用いた以外は、 実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ピニル-2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 5):

エチレン/プロピレン(モル比) = 75/25

- 10 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.
 - 0 1 d 1 / g

ョウ素価=8.0

結果を表4に示す。

実施例 1 5

- 実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5ーピニルー2ーノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5ーピニルー2ーノルボルネン共重合体ゴム(実施例6)を用いた以外は、実施例10と同様に行なった。
- 20 エチレン・プロピレン・5ーピニルー2ーノルボルネン共重合体ゴム(実施例6):

エチレン/プロピレン(モル比) = 7 5 / 2 5 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

8 1 d 1 / g

25 ヨウ素価=8.5

		•
		•
,°		

WO 97/45466 PCT/JP97/01815

結果を表4に示す。

実施例16

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル・2 - ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - メチレン・2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 7) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・5 - メチレン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例7) :

10 エチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 2 61 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [n] = 1.

9 1 d i / g

ョゥ素価=7.8

結果を表4に示す。

15 比較例 9

20

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・DCPD共重合体ゴム(比較例 1)を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・D C P D 共重合体ゴム (比較例1):

エチレン/プロピレン(モル比) = 6 6 / 3 4 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.

25 8 5 d l / g

		•

ョウ素価 = 1 2. 0 結果を表 4 に示す。

比較例10

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 ーピニルー 2 ーノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・ENB共重合体ゴム (比較例 2) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・ENB共重合体ゴム(比較例

10 2):

20

エチレン/プロピレン(モル比) = 6 6 / 3 4 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.

9 8 d 1 / g

ョウ素価=13.0

15 結果を表4に示す。

比較例11

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 ーピニルー 2 ーノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・1 ープテン・D C P D 共重合体ゴム (比較例 3) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・DCPD共重合体ゴム(比較例3):

エチレン/1-ブデン(モル比) = 89/11

25 1 3 5 °C デカリン中で測定した'極限粘度 [η] = 1.

		•
		•
•		
ů.		

2 d 1 / gョウ素価= 1 0. 0結果を表 4 に示す。

比較例12

- 5 実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5 ピニルー2 ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 エチリデン-2 ノルボルネン共重合体ゴム(比較例4)を用いた以外は、実施例10と同様に行なった。
- 10 エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(比較例4): エチレン/プロピレン(モル比)=66/34 1 3 5 ℃デカリン中で測定した極限粘度[ヵ]=2. 7 3 d 1 / g
- 15 ヨウ素価=22.0結果を表4に示す。

比較例13

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ピニルー 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・D C P D 共重合体ゴム(比-5)を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・ D C P D 共重合体ゴム (比較 例 5) :

25 ェチレン/プロピレン(モル比) = 6 7 / 3 3

			•
			•
	15		
		1.4	
, e ^a			

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

0 2 d l / g

ョウ素価=10.0

結果を表4に示す。

5 比較例14

実施例 1 0 に おいて、 実施例 1 の エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1)の代わりに、 下記のエチレン・プロピレン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 6)を用

10 いた以外は、実施例10と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - エチリデン-2 - ノルボルネン共重合体ゴム(比較例 6):

エチレン/プロピレン(モル比) = 7 9 / 2 1

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

15 6 2 d 1 / g

ョゥ素価=11.0

結果を表4に示す。

比較例 1 5

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 ーピニルー 2 ーノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 ーピニルー 2 ーノルボルネン共重合体ゴム(比較例 7)を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニルー 2 - ノルボルネ

25 ン共重合体ゴム(比較例7):

		•	
		•	
	g.		

エチレン/プロピレン(モル比) = 5 9 / 4 1

135℃デカリン中で測定した極限粘度〔1]=2.

6 4 d l / g

ョゥ素価= 2. 6

5 結果を表4に示す。

比較例 1 6

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル-2 - ノルボルネン共重合体ゴム(比較例 8)を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (比較例8):

ェチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 3 6

15 135℃デカリン中で測定した極限粘度〔η〕=2.

2 6 d 1 / g

ョゥ素価= 0.3

結果を表4に示す。

実施例17

実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5-ビニルー2-ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-ビニルー2-ノルボルネン共重合体ゴムを用いた以外は、実施例10と同様に行なった。

25 エチレン・プロピレン・5 - ピニルー 2 - ノルボルネ

			•
	•		

ン共重合体ゴム (実施例8):

エチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 3 6

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.

9 7 d l / g

5 ヨウ素価= 3. 1

結果を表4に示す。

実施例18

実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5 - ビニル-2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1)

10 の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 9)を用いた 以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 9):

- 15 エチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 3 61 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.
 - 8 6 d 1 / g

ョウ素価= 3. 8

結果を表4に示す。

20

		•	
•			

		/bf' bf/ 化合物 7(-}' (g/h)	W 4 80 2 W 4 W 1 W 4 W 4 7 4 W 1 8 0 8 8 0 1 1 1 8 8 W 4 7 4 W 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	
5		ノル化ルキ白		ドボルキン ドケキン
		油球 74-f (mM/h)	8 4 7 1 8 4 8 1 7 4 8 2 7 4 8 8 9 6 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	2 /
1 0		重合 圧力 (kgf/ cm ²)		アンデン
		歯温 ⊕腹(℃)	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	2 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	က	A1(Et) 2C1/A1 (Et) 1. 5 C11. 5		M M M M M M
1 5	#2	A1 /Y	999000000000000000000000000000000000000	
20		Ag	VOCI3-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11 VOCI3-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11 VOCI3-A1(Et)2.C1/A1(Et)1.5C11 VOCI3-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5 VOCOEDC1C12-A1(Et)1.5C11.5	B: 5 - ビニルー2 - ノルボルキンPD: ジシクロ ペンタジエン
2 5			<u>\$</u>	Z O

		•
		•
		72

		+ 1 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	1112	0 . 1
5		10-19×£08 (7.2/ 7.1)	0.068 0.068 0.065 0.062 0.092 0.092 0.092 0.124 0.124 0.135 0.055	0.232
		有効糖目鎖 密限 r (×10 ¹⁹ 簡/cm ³³	29.7 41.2 41.2 28.9 27.4 36.7 28.5 19.1 14.0 19.0 19.0	5.6
0		72 / 71	115.8 495.5 495.5 238.5 227.0 110.2 110.2 27.7 29.4 26.5 117.8	02
		1 V (g/	2.0 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 0 2 0 0 0 0 0	0
	(つづき)	[1]	11.88 1.455 1.755 1.89 1.99 1.98 1.98 2.02 2.02 2.62 2.62	2. 26
5	873	式 会 。	7 7 7 8 9 8 8 9 9 7 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	
	₩	双 脚 (kg /h)	44404444 4446444 20000000000000000000000000000000	e . 9
		H 12 (81,	4 0 0 1 1 2 0 1 4 0 0 1 4 0 0 0 1 1 4 0 0 0 1 1 4 0 0 0 0	2 0
0		x f ν γ α - 4 ν γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ γ	3. 1/8. 8 3. 5/8. 4 3. 5/8. 4 3. 5/8. 4 3. 5/8. 9 3. 6/3. 0 3. 7/3. 0	3.9/9.5
- ,		а L 	7. 0E' by 7. 0E'	7.01.12
			数 名 1 2 8 8 7 8 9 8 7 8 8 9 8 7 8 8 9 8 7 8 8 9 8 9	8

2 5

		•	
		·	
•9		•	

丧

ς	

15

		-			
	三井DCP	サンエステル	架橋密度	M50	Тв
ŀ	40 C (重量部)	EG (重量部)	(×10 ¹⁹ 個 /cm³)	(MPa)	(MPa)
実施例 10 11 12 13 14 15 16 17	4 4 4 4 4 4 4	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	9. 0 12. 0 16. 5 12. 0 10. 8 15. 3 8. 9 7. 2 7. 8	1. 5 1. 8 1. 9 2. 0 1. 3 1. 6 1. 4 1. 2 1. 2	12. 5 11. 5 11. 0 14. 8 12. 8 13. 8 13. 8 14. 5 8. 5
比較例 9 10 11 12 13 14 15 16	4 4 4 4 4 4	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	4. 5 4. 4 3. 8 6. 8 7. 2 7. 8 4. 5 2. 3	1. 0 1. 0 2. 3 1. 1 1. 2 1. 2 1. 0 0. 8	13.8 14.5 15.8 13.5 13.8 13.8 14.2 14.3

VNB: 5-ピニルー2-ノルボルネン DCPD: ジシクロペンタジエン ENB: 5-エチリデンー2-ノルボルネン

20

		•
		•
~.*		

丧 4 (つづき)

2(4 (334)								
	Ев	HA	Cs	耐熱老化性			四四	押加
	(%)		(%)	Ан	A _R (T _B) (%)	A _R (E _B) (%)	工ル性	性
実施例								
10	270	70	19	+12	88	65	5	5
1 1	200	70	18	+14	8 5	57	5 5 5	5
1 2	140	71	13	+16	79	48	5	5 5
13	210	72	12	+7	110	80	4 5	4 5 4
1 4	230	66	14	+10	-89	6 2		5
15	190	69	12	+12	85	64	4	
16	280	70	19	+12	85	63	5 5	5 5 5
17	490	67	30	+10	8.5	7 5	5	5
18	450	65	31	+10	8 2	7 2	5	5
比較例								
9	520	68	38	+8	4.8	3 9	5	5
10	540	68	39	+9	4.5	38	5	
1 1	650	82	43	+8	56	4.5	4	5 5 4
1 1 1 2	490	68	31	+15	4.3	35	3	
13	470	68	30	+12	44	28	4	4
14	450	72	31	+10	50	5 1	2	2 5
15	510	67	37	+8	88	70	5	5
16	820	66	50	+6	75	90	5	5

5

10

VNB:5-ピニルー2-ノルボルネン DCPD:ジシクロペンタジエン

ENB:5-エチリデン-2-ノルボルネン

実施例19~27及び比較例17~20

実施例1において、重合条件を表5のとおり変えるこ 20 とにより、異なる性状の共重合体を得た。得られた共重 合体を実施例1と同様に評価した。重合条件、共重合体 を表5に示す。

実施例28

実施例19のエチレン・プロピレン・5 - ピニルーノ 25 ルボルネン共重合体:

•		*
		•
	į.	
29		

エチレン/プロピレン(モル比) = 6 8 / 3 2

1 3 5 ℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

6 d l / g

ョゥ素価= 5

5 を用いて、第1表に示す配合剤を1. 7 リットル容量の バンバリーミキサーを用いて、1 4 0 ~ 1 5 0 ℃の温度 で5分間混練し、配合物(1)を得た。

次に、上記配合物(1)を8インチオープンロール [日本ロール(株)製]に巻付け、このオープンロール 上で第2表に示す配合処方になるように配合剤を添加し、 3分間混練して配合物(2)を得た後、配合物(2)を シート出しして厚さ3mmで未架橋シートを得た。この ときのロール表面温度は、前ロールが50℃、後ロール が60℃であった。

15 上記のようにして得られた未架橋シートを、熱空気式 ギアオーブン内に入れて170℃で30分保持し、厚さ 2 mmの架橋シートを得た。

得られた架橋シートは、引張特性、老化特性の試験に供した。また、上記未架橋シートを架橋表面のケズレ性の試験に供し、未架橋の配合物をキシレンの抽出溶液の濁度の試験に供した。

これらの試験方法の内、実施例 1 0 に記載以外のものは、次の通りである。

架橋シート表面のケズレ:

25 未架橋ゴム組成物のシートを、ギャー式老化試験機で



15

1 7 0 ℃×3 0 分間熱空気架橋させた後取り出し、直後に H B の鉛筆で架橋表面を引っ掻き、ケズレ状態を肉眼で観察した。

A:ケズレが全くないもの

B : ケズレがほんの僅かであるもの

C:ケズレが少ないもの

D:ケズレが甚だしいもの

抽出キシレン溶液の濁度:

架橋物のキシレンによる抽出溶液の濁度を下記のよう
10 にして測定して、これを架橋シート表面の架橋度すなわ
ち表面粘着性の指標とした。

未架橋の配合物を厚さ 2 m m のシートに分出しし、この未架橋シートから 4 c m × 5 c m の大きさの試験片を打ち抜き、この試験片を 1 7 0 ℃で 3 0 分間熱空気架橋した。

次いで、得られた架橋ゴム試験片を25℃のキシレン中に48時間浸漬した後、キシレン溶液の濁度を三菱化成(株)製の商品名 SEP-PT-5010の濁度計を用いて測定した。

20 結果を第6表に示す。

実施例29

実施例28において、有機過酸化物(B)として化薬 アクソ(株)製のカヤクミルAD-40C(商標)を用いた以外は、実施例28と同様に行なった。

25 結果を第6表に示す。

		•
		,
4.		

実施例30

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(実施例20)を用いた以外は、実施例28と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共 重合体ゴム(実施例 2 0):

エチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 2 6

10 135℃デカリン中で測定した極限粘度〔ヵ〕=2.

2 d 1 / g

ョゥ 素 価 = 5

結果を第6表に示す。

実施例31

- 15 実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2 1)を用いた以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。
- 20 エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重 合体ゴム(実施例 2 1):

エチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 2 6

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [ヵ] = 2.

2 d 1 / g

25 ヨウ素価=10

			•

結果を第6表に示す。

実施例32

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2 2)を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 2 重量部、 1.1 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重

10 合体ゴム (実施例22):

エチレン/プロピレン(モル比) = 74/26

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

2 d 1 / g

ョゥ素価=15

15 結果を第6表に示す。

実施例 3 3

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボル
3 20 ネン共重合体ゴム(実施例 2 3)を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 2 重量部、 1.
1 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。エチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2 3):

25 エチレン/プロピレン(モル比) = 74/26

		•
		•

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [7] = 1.

2 d l / g

ョゥ素価=30

結果を第6表に示す。

5 実施例34·

10

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-ブテン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 2 4) を用い、かつ、有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 4 重量部、 2.3 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

3 重量 部 に した 以外 は、 実 施 例 2 8 2 向 板 に 11 な 5 た。 エチレン・1-ブテン・5-ビニル-2- ノルボルネン共 重 合 体 ゴム (実 施 例 2 4):

ェチレン/1-ブテン(モル比) = 8 0 / 2 0

15 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 3.

0 d l / g

ョゥ素価= 5

結果を第6表に示す。

実施例35

- 20 実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-ヘキセン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム(実施例 2 5)を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 4 重量部、 2.
- 25 3 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

			•
			•
÷			
	•		

エチレン・1-ヘキセン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重 合体ゴム(実施例 2 5):

エチレン/1-ヘキセン(モル比) = 80/20

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 3.

5 0 d l / g

ョゥ素価=5

結果を第6表に示す。

実施例36

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-オクテン・5-ピニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(実施例26)を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ4重量部、2.3重量部にした以外は、実施例28と同様に行なった。

15 エチレン・1-オクテン・5-ビニル-2- ノルボルネン共 重合体ゴム (実施例 2 6):

エチレン/1-オクテン(モル比) = 80/20

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [n] = 3.

0 d 1 / g

20 ヨウ素価= 5

結果を第6表に示す。

実施例37

2 5

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-メチレン-2- ノルボ

		•
9		

ル ネ ン 共 重 合 体 ゴ ム (実 施 例 2 7) を 用 い、 か つ 有 機 過 酸 化 物 お よ び 架 橋 助 剤 の 配 合 量 を そ れ ぞ れ 4 重 量 部、 2. 3 重 量 部 に し た 以 外 は、 実 施 例 2 8 と 同 様 に 行 な っ た。 エ チ レ ン ・ プ ロ ピ レ ン ・ 5 - メ チ レ ン - 2 - ノ ル ボ ル ネ ン 共

5 重合体ゴム(実施例27):

ェチレン/プロピレン(モル比) = 8 0 / 2 0 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [n] = 3.

0 d l / g

ョゥ素価= 5

10 結果を第6表に示す。

比較例 2 1

15

実施例 2 8 において、 実施例 1 9 のエチレン・ブロビレン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2- ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 1 7) を用いた以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

ェチレン・プロピレン・5-エチリデン-2- ノルボルネン共重合体ゴム(比較例17):

エチレン/プロピレン(モル比) = 6 6 / 3 4

20 135℃デカリン中で測定した極限粘度〔ヵ〕=2.

2 d 1 / g

ョゥ素価=13

結果を第6表に示す。

比較例 2 2

25 実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピ

		•
		•
	4	
	-	
•		

レン・5-ビニル-2- ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・ジシクロベンタジェン共重合体ゴム (比較例 1 8) を用いた以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

5 エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジェン共重合 体ゴム (比較例 1 8) :

エチレン/プロピレン(モル比) = 6 6 / 3 4

1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

2 d l / g

10 ョウ素価=10

結果を第6表に示す。

比較例 2 3

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ピニル-2- ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに下記のエチレン・プロピレン共重合体ゴム(比較例 1 9)を用いた以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン共重合体ゴム (比較例19):
ェチレン/プロピレン(モル比) = 70/30

20 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] = 2.

4 d 1 / g

ョゥ素価= 0

結果を第6表に示す。

比較例 2 4

25 実施例28において、実施例19のエチレン・プロピ

	,
	•

レン・5-ビニル・2- ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニリデン-2- ノルボルネン共重合体ゴム(比較例 2 0)を用い、有機過酸化物および架橋助剤の代わりにイオウ 1. 5 重量部、加硫促進剤として大内新興化学工業(株)製のノクセラーM(商標) 0. 5 重量部およびノクセラーTT(商標) 1. 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニリデン-2- ノルボルネン

10 共重合体ゴム(比較例20):

ェチレン/プロピレン(モル比) = 7 4 / 2 6 1 3 5 ℃デカリン中で測定した極限粘度 [n] = 2. 2 d 1 / g

ョゥ素価 = 1 5

15 結果を第6表に示す。

20

			•
		<i>i</i>	•
	<i>y</i>		
4.			

		表	വ					
	4	¥ ₹	A1(Et) 2C1/A1 (Et) 1.5 C11.5	會通 (C)	暦日 (kgf/ cn ²)	独媒 74-F (mM/h)	ノル化ルチ合	/b # b # y / 化合物 7.1-ト (8/h)
奥施例								
6 -	VOC13-A1(Bt) 2C1/A1(Bt) 1. 5C11. 5	9	4,1	4 0	•		8 N N	∞ •
o -	VOC13-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11.5	<u>ه</u> م		4 4	ν α	4, 4 x0 x0	Z, 2	4 4 20 0
7 2	VOC13-A1(E1)2C1/A1(E1)1.5C11.5	۰,	2 2				. Z	0 00
	VOC13-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11.5	7	5 / 1	4 0		120	Z	
	V0C13-A1(Et) 2. 5C11. 5	9	ı		5.0	7	Z	0
2 2	VOC13-A1(Et) 2. 5C11. 5	9	1	က သ	5.1	- 8	Z,	3 1 0
	VOC13-A1(E1) 2. 5C11. 5	9	ı	3 2	4.9	1 6	Z	63
2 7	VOC13-A1(Et) 2. 5C11. 5	9	ı	4 0	5.3	1 4	Z	3 8 0
比較例								
1 7	V0C13-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11.5	9	/	4	6.5		ENB	00
1 8	V0C13-A1(Bt)2C1/A1(Et)1.5C11.5	9	1/2	4 5	6.5	7 5	DCPD	350
1 9	V0C13-A1(Et) 2C1/A1(Et)1. 5C11. 5	9	/		6.5		z	0
	V0C13-A1(Et)2C1/A1(Et)1.5C11.5	7	/	4 0			EPR	03

		•
		•

表 5(つづき)

	αーオレ フィン	エチレン/ α ーオレフィン	H 2	収量	有効網目鎖 密度 v	10 ⁻¹⁰ ×Log
	717	71-1 (kg/h)	(NL /h)	(kg /h)	/cm ₂ , (×10 ₁₃ 個	7 1) / v
実施例						
1 7	7° 01' 17	3.7/8.8	5 0	4. 5	14.2	0.102
18	יל בנ" על	3.7/8.0	50	4. 5	14.0	0.124
19	7' 01' VY	3.7/8.0	5 0	4. 5	18.5	0.095
2 0	ים ב" אין	3.5/8.4	4 0	4.8	35.8	0.065
2 1	7" Bt" VY	3.2/8.0	6 0	4. 6	65.2	0.065
2 2	プランー 1	3.9/24	1	2.0	28.9	0.062
2 3	ヘキセソー 1	3.9/40	1	2. 1	27.5	0.063
2 4	オタテンー 1	3.9/50	1	2. 1	28.5	0.061
2 5	7" DE" VY	3.4/8.Õ	1	2. 2	28.5	0.063
比較例						
1 7	7. at. by	3.2/9.5	7	4.8	14.0	0.124
18	7° 01° 17	3.2/9.3	1 2	4. 5	14.2	0.102
19	7' at' V7	3/12	2 5	4. 5	10.9	0.135
2 0	7. 0f. hA	3.5/8	4 0	4.8	19.0	0.075

15

10

VNB:5-ビニル-2-ノルボルネンENB:5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD: ジシクロペンタジエン

		•

10

15

I have a contract of the contr	新	プレンフンテキクは	WNB共置合体ゴム VNB共置合体ゴム VNB共置合体ゴム VNB共置合体ゴム VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - VNB共置合体ゴム - NNB共置合体ゴム - NNB共置合体 - NNB共同 - NNB - NN	2 8 1 15.4 4 4 4 4 4 4 4 4 8 5 8 8 5 8 5 8 5 8 5	2 9 100 100 1 100 1 15.2 480 8 3	3 0 100 100 100 100 100 100 100 100 100	3 1 1 100 100 100 100 100 100 100 100 10	3 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	3 3 3 3 1 10 0 10 0 10 0 10 0 10 0 0 0 0	3.4 100 100 11.5 11.5 11.5 18.0 8 8 3	3 5 100 100 1 18 5 18 5 8 8 5 8 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1	3 6 100 100 18.8 8 8 8 8 8 8 4 8 8 4	3 7
,	表面のケズレ性			ပ	U	В	В	B~A	B~A	B~A	B~A	B~A	B~A
ı —	キッレッ溶液の濁度			2. 2	2.4	s		9.0		9.0	0.5	0.5	0.4

VNB 5-ピールー2ーノルボルキンMNB 5-メチレンー2ーノルボルキン

20

		•	÷
j.			

6 (続き)

						(1)6 6 7		
	比	較	6 4		17	18	19	20
租成重量部	共工エエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエエ	ピレンンー E N ピレンンンー DCP ピレレンンンー 1.4 ピレレンン共便	NB共重合体体コンム NB共重合合体コンム DB共重合合体体コンム DB共重由合合体体体 IID共重重合合合体体体 IID共工		- 100 - - - - - -	100	- - - - - 100	- - - - - - 100
	ジクミルバーオサイド。 架構助剤	、温度40%、	三井 D C P-40	C (商標)	7 4	7	7 4	-
		ノクセラー N ノクセラー T			-	-	1 1	1. 5 0. 5 1. 0
	常態	ТВ	(MPa]	12. 2	13.1	11.8	18.5
ਤ		E B		[%]	270	250	200	200
٨	耐熱老化性	引張強さ係	表持率AR(TB)	[%]	7 2	6 5	8 5	8
物	175°C × 168hrs	伸び保持準	AR (EB)	[%]	7 2	6 2	8 1	6
性	表面のケズレ性				D	D	D	Α
	もジレン溶液の濁度				5. 8	4. 1	3. 5	0. 2

VNB:5-ピニルー2-ノルボルネン

MNB:5ーメチレンー2ーノルポルネン

DCPD:ジシクロペンタジエン 1,4HD:1,4ヘキサジエン

20

15

	i		•
		. ~	

- 84 -

第6表より判るように、本発明の実施例は、いずれも架橋物表面のケズレが少なく、キシレン溶液の濁度も低く、かつ、老化後の架橋ゴムの引張強度保持率および伸び保持率が60%を超える優れた耐熱老化性を示している。

10

5

1 5

	1		
		· -	

(

請求の範囲

- 1. 以下の要件①乃至⑤を同時に満足するエチレン
 (a) と炭素原子数3~20のα-オレフィン(b) と
 ノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン(c) とから
 誘導されることを特徴とする非結晶性ないし低結晶性の
 エチレンランダム共重合体:
- ①ェチレン(a)とαーオレフィン(b)とのモル比 [(a)/(b)]が40/60~95/5の範囲にあ
- 10 り、
 - ②非共役ポリェン (c) の含量が共重合体としてのョウ素価で 0. 5 ~ 5 0 (g / 1 0 0 g) の範囲にあり、
 - ③共重合体100gに対しジクミルパーオキサイド 0.
 - 0 1 m o l を用いて 1 7 0 ℃× 1 0 分間プレス架橋した
- 15 ときの有効網目鎖密度νが1.5×10²⁰個/cm³以上であり、
 - ④ 1 0 0 ℃でのメルトフローカーブから求めたずり応力
 0. 4 × 1 0 ° d y n / c m ² を示すときのずり速度 γ
 1 とずり応力 2. 4 × 1 0 ° d y n / c m ² を示すとき
- 20 のずり速度 γ 2 の比 γ 2 / γ 1 と上記有効網目鎖密度 ν とが一般式 [I]
 - .0. $0.4 \times 1.0^{-1.9} \le L \circ g (7.2 / 7.1) /$ $\nu \le 0. 2.0 \times 1.0^{-1.9}$ [I]
- 25 ⑤ 1 3 5 ℃ デカリン中で測定した極限粘度 [η] が、 0.

で表される関係にあり、且つ



5 ~ 1 0 d l / g の範囲内にあること。 2. 非共役ポリエン (c) が下記式 [II]

【化1】

$$(CH_2)_{\overline{\Pi}} C = CH_2 \qquad [II]$$

式中、 n は 0 ~ 1 0 の整数であり、 R ¹ は水素ま
10 たは炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、 R
² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル
基である、

及び/または下記式[皿]

【化2】

CH₂

式 4 、 R^3 は水素または炭素原子数 $1 \sim 10$ のアルキル基である、

- 20 で表されるノルボルネン化合物である請求の範囲第1項に記載のエチレンランダム共重合体。
 - 3. エチレン(a)、炭素数3~20のα-オレフィン(b)及びノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン(c)の共重合を、
- 25 下記式 [N]



20

V O (O R) n X 3-n ··· [N] 式中、 R は炭化水素基、 X はハロゲン、 0 ≤ n ≤ 3、

(

で表される可溶性バナジウム化合物及び下記式〔V〕

> 式中、 R ¹ は炭化水素基、 X ¹ はハロゲン、 0 < m < 3、

で表される有機アルミニウム化合物から成る触媒を用い、 重合温度 3 0 ~ 6 0 ℃、重合圧力 4 ~ 1 2 k g f / c m ² 、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を 0. 0 1 ≤ 非共役ポリエン/エチレン≤ 0. 2

- の範囲で行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のエチレン系ランダム共重合体の製造法。
- 4. 有機アルミニウム化合物が、
- 15 A 1 (E t) 2 C 1 / A 1 E t 1. 5 C l 1. 5 のモル比が 1 / 5 乃至 1 0 / 1 のプレンド物から成る請求の範囲第 3 項記載の製造法。
 - 5. 有機アルミニウム化合物が、

A 1 (E t) 2 C 1 / A 1 (E t) 1.5 C l 1.5 のモル比が 1 / 2 乃至 8 / 1 のブレンド物から成る請求の範囲第 3 項記載の製造法。

- 6. 可溶性バナジウム化合物が、 V O C I 3 である請求 の範囲第4項または第5項記載の製造法。
- 7. 請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の非結晶性ない 25 し低結晶性のエチレンランダム共重合体(A) 1 0 0 重



WO 97/45466

PCT/JP97/01815

- 88 -

量部と、有機過酸化物(B) 0. 0 5 乃至 1 0 重量部とを含有して成るゴム組成物。

5

10

15

2 0



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01815

	Int. C1 ⁶ C08F210/18, C08L23/16, C08F4/68 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
	SEARCHED		!	
	entation searched (classification system followed by c	lassification symbols)		
Int. C				
Documentation se	earched other than minimum documentation to the ext	ent that such documents are included in the	fields searched	
Electronic data be	ase consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search te	rms used)	
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
In Oc	P, 55-137112, A (Mitsui Petadustries, Ltd.), ctober 25, 1980 (25. 10. 80 US, 4588794, A & DE, 29394 GB, 2047254, A & FR, 24609	0) 410, A	1 - 7	
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.				
• Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered sovel or cannot be considered to involve an inventive				
cited to est special reas	cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "E" document member of the same patent family "A" document member of the same patent family				
	ual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report	
	August 15, 1997 (15. 08. 97) August 26, 1997 (26. 08. 97)			
Name and mail	Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer			
Japan Facsimile No.	nese Patent Office	Telephone No.		

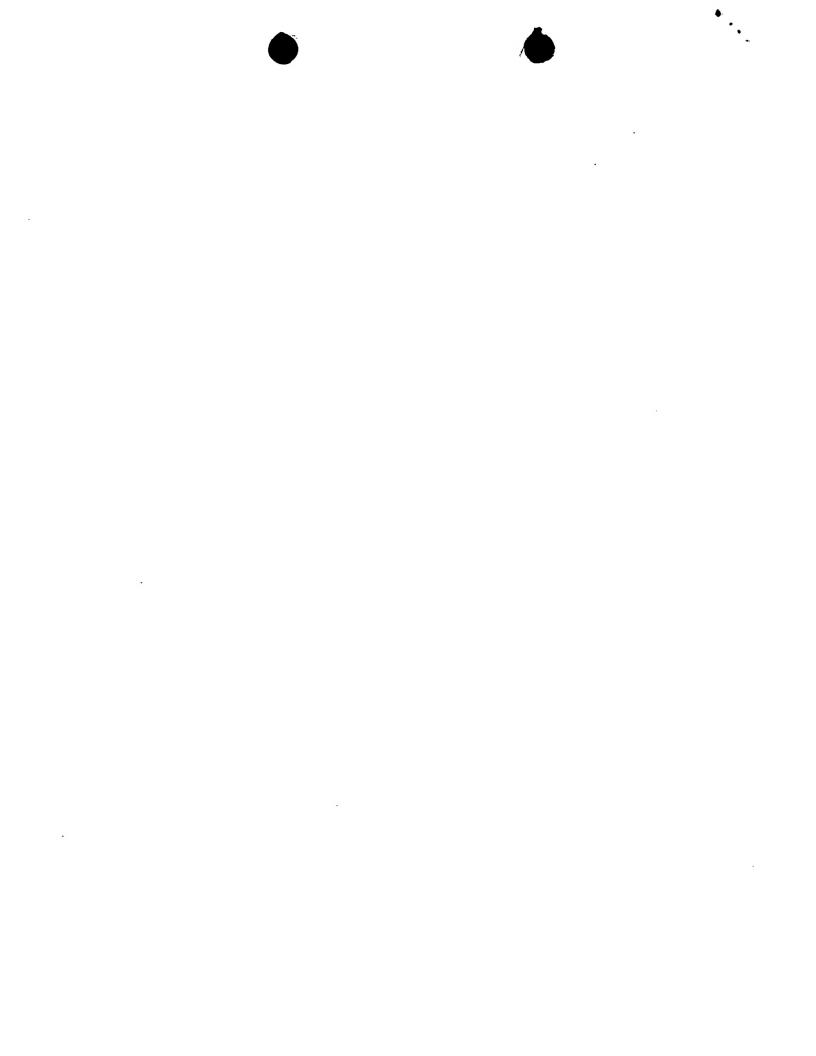
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/01815

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl ^e C08F210/18, C08L23/16, C08F4/68				
B. 調査を行った分野				
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))				
Int. C1 C08F210/16-18, C08L	23/00-36, C08F4/68			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの				
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称	、調査に使用した用語)			
WPI/L				
C 88'dr - 7 1 20 4 5 1 7 - 4- 45				
C. 関連すると認められる文献 引用文献の	関連する			
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する				
X JP, 55-137112, A (三井石油				
80 (25. 10. 80) &US, 4588				
&GB, 2047254, A&FR, 246	0969, A			
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献			
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す				
6 0	て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理			
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも	論の理解のために引用するもの			
「 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの			
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以			
文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに				
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの				
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日 26.08.97			
15.08.97	20.03.37			
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員) スニ 41 9363			
国際調査機関の名称及びの (元) 日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 4 9363 4 9363			
郵便番号100				
東京都千代田区麓が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3459			



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08183813 A

(43) Date of publication of application: 16 . 07 . 96

(51) Int. CI

C08F 4/642 C08F210/02

(21) Application number: 06329142

(22) Date of filing: 28 . 12 . 94

(71) Applicant:

MITSUBISHI CHEM CORP

(72) Inventor:

SUGANO TOSHIHIKO

(54) MANUFACTURE OF ETHYLENE COPOLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an ethylene copolymer having a high molecular weight without using methylalumoxane and without requiring any aromatic hydrocarbon solvents.

CONSTITUTION: An ethylene copolymer is produced by reacting ethylene with a 3-20C monoolefin and, if

required, a 4-20C polyene compound in the presence of a catalyst made up of a combination of the component (A), a compound of a transition metal of Group IVB to VIB of the Periodic Table of the Elements having at least one conjugated 5-membered ring ligand and the component (B), hexaisobutylalumoxane.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183813

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所

COSF 4/642

MFG

210/02

MJH

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平6-329142

平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 菅 野 利 彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体の製造法

(57)【要約】

【目的】 高分子量のエチレン系共重合体を、メチルア ルモキサンを用いることなく、芳香族炭化水素溶媒を要 することなく製造する。

【構成】 エチレンと、C_{3~20}のモノオレフィンと、 必要に応じC4~20のポリエン化合物を、下記成分

(A) 及び(B) の組合せからなる触媒の存在下に製造 する。

成分(A): 共役五員環配位子を少くとも1個有する周

期律表IVB~VIB族遷移金属化合物

成分(B): ヘキサイソプチルアルモキサン

		•
	J.	

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンと炭素数3~20のモノオレフィ ンとを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合体 を製造する方法であって、該触媒が下記の成分(A)お よび成分(B)を組合せたものであることを特徴とす る、エチレン系共重合体の製造法。

 $Q_a (C_5 H_{5-s-b} R_b^4) (C_5 H_{5-s-c} R_c^5) Me XY$

 S_a ($C_6H_{6-e-d}R_d^6$) ZMeXY

 $(C_5H_{5-s-b}R_b^4)$, $(C_5H_{5-s-c}R_b^4)$ 5。) および (C5H5-8-d R 6d) は、それぞれ、M e に配位する共役五員環配位子を示す。 Qは、二つの共 役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共 役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Me は、周期律表IVB~VIB族の遷移金属を示す。Xおよび Yは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の 炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ 基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数 1~20のケイ素含有炭化水素を示す。 Zは、酸素、イ オウ、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~12 のチオアルコキシ基、炭素数1~40のケイ素含有炭化 20 水素基、炭素数1~40の窒素含有炭化水素基または炭 素数1~40のリン含有炭化水素基を示す。R⁴、R⁵ およびR⁶は、それぞれ、炭素数1~20の炭化水素 基、ハロゲン基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素 数1~24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~18の リン含有炭化水素基、炭素数1~18の窒素含有炭化水 素基または炭素数1~18のホウ素含有炭化水素基を示 す。aは、0または1を示す。b、cおよびdは、aが $0 \text{ obstands} 10 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5 \text{ ex. } a \times 3$

 $Q_a (C_6H_{5-a-b}R_b^4) (C_5H_{5-a-c}R_c^5) Me XY$

 S_{\bullet} ($C_{\bullet}H_{\bullet-\bullet-d}R^{\bullet}_{d}$) ZMeXY

 $(C_5H_{5-s-b}R_b^4)$, $(C_5H_{5-s-c}R_b^4)$ 。) および (C₅H_{5-8-d} R⁶_d) は、それぞれ、M e に配位する共役五員環配位子を示す。 Qは、二つの共 役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共 役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Me は、周期律表IVB~VIB族の遷移金属を示す。 Xおよび Yは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の 炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ 1~20のケイ素含有炭化水素を示す。 Zは、酸素、イ オウ、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~12 のチオアルコキシ基、炭素数1~40のケイ素含有炭化 水素基、炭素数1~40の窒素含有炭化水素基または炭 素数1~40のリン含有炭化水素基を示す。R⁴、R⁵ およびR6は、それぞれ、炭素数1~20の炭化水素 基、ハロゲン基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素 数1~24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~18の リン含有炭化水素基、炭素数1~18の窒素含有炭化水 素基または炭素数1~18のホウ素含有炭化水素基を示★50

*成分(A): 共役五員環配位子を少くとも1個有する周 期律表IVB~VIB族遷移金属化合物、

成分(B): ヘキサイソプチルアルモキサン。

【請求項2】成分(A)の化合物が、下式(I)および (または)下式(II)で示される化合物である、請求項 1に記載のエチレン系共重合体の製造法。

(II)

(I)

※が1のときは0≤b≤4、0≤c≤4、0≤d≤4を示 10 す。〕

【請求項3】成分(A)の化合物が、式(I)で示され る化合物である、請求項2に記載のエチレン系共重合体 の製造法。

【請求項4】モノオレフィンが炭素数3~10のモノオ レフィンである、請求項1~3のいずれか1項に記載の エチレン系共重合体の製造法。

【請求項5】エチレンと炭素数3~20のモノオレフィ ンと炭素数4~20のポリエン化合物とを触媒の存在下 に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法であ って、該触媒が下記の成分(A) および成分(B) を組 合せたものであることを特徴とする、エチレン系共重合 体の製造法。

成分(A): 共役五員環配位子を少くとも1個有する周 期律表IVB~VIB族遷移金属化合物、

成分(B): ヘキサイソプチルアルモキサン。

【請求項6】成分(A)の化合物が、下式(I)および (または) 下式 (II) で示される化合物である、請求項 5に記載のエチレン系共重合体の製造法。

(I)

(II)

★す。aは、0または1を示す。b、cおよびdは、aが $0 \text{ obsta} 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5 \text{ s}, a$ が1のときは $0 \le b \le 4$ 、 $0 \le c \le 4$ 、 $0 \le d \le 4$ を示 す。〕

【請求項7】成分(A)の化合物が、式(I)で示され る化合物である、請求項6に記載のエチレン系共重合体 の製造法。

【請求項8】モノオレフィンが炭素数3~10のモノオ 基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数 40 レフィンである、請求項5~7のいずれか1項に記載の エチレン系共重合体の製造法。

> 【請求項9】ポリエン化合物が炭素数4~12のポリエ ン化合物である、請求項5~8のいずれか1項に記載の エチレン系共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】〔発明の背景〕

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン系共重合体の 製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、 オレフィンの取り込みが均一で、しかも、高分子量を保 ったエチレン系共重合体を効率良く製造する方法に関す



20



る。本発明によれば、髙価なオレフィンの使用量を削減 し、しかも、ベタツキの少ない高強度なエチレン系共重 合体を効率良く製造することが可能になる。

[0002]

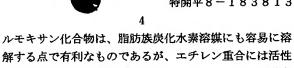
【従来の技術】メチルアルモキサンおよび遷移金属化合 物を組み合わせてポリα-オレフィンを製造する方法は 良く知られている (特開昭58-45205号、同58 -19309号、同60-35007号、同61-13 0314号、同62-230802号、同63-142 004号、同63-234009号、同64-5140 10 8号および同64-66214号各公報)。しかし、こ れらの技術は、アルミニウム原子あたりの活性が低いた め製造コストが高く、また多量のアルミニウムがオレフ ィン重合体中に残存してしまうために、工業上の問題が あると思われる。

【0003】これらの問題を解決する目的で、種々の提 案がなされている(特開昭61-211307号、同6 3-130601号、同64-16803号、特開平2 - 2 2 3 0 8 号および同 2 - 1 6 7 3 0 7 号各公報)。 これらの提案により、アルミニウムあたりの活性は多少 改善されているが、このようなアルモキサンは溶解性が 悪く、取り扱いにくい上にアルミニウムの除去が難しい ため、オレフィン重合体の品質の低下や色相の悪化等の 原因となっており、さらに改良が必要であると思われ る。

【0004】別の提案として、メチルアルモキサンにそ の他の有機アルミニウム化合物等を共存させる方法があ る (特開昭60-260602号、同60-13060 4号、同63-89506号、同63-178108 号、同63-218707号、同64-9206号、特 30 開平1-315407号、同2-22306号および同 2-167310号各公報)。これらの提案によりメチ ルアルモキサンの使用量は低下しているが、いまだアル ミニウムあたりの活性は不充分であり、さらに改善が望 まれる。

【0005】一方、新たな試みとして、2種以上のアル キル基を保有するアルモキサン化合物からなるオレフィ ン重合用触媒成分が提案されている(特開平2-247 201号、同2-250886号、同4-46906 号、同4-26410号および同4-266910号各 40 を行なった結果なされたものである。 公報)。さらに、このようなアルモキサン化合物のアル キル基の一部が水素に変換されたアルモキサン化合物を 用いる提案もある(特開平3-139503号公報)。 しかし、このようなアルモキサン化合物は、いずれも会 合度の高いものであって、髙活性を保つためには多く使 用する必要があり、そして芳香族系の溶媒にしか溶解し ないため、工業上の制約が多い。

【0006】一方、重合体の低分子量化の試みとして、 テトラアルキルアルモキサン化合物を使用する提案がな されている (特開平3-197514号公報)。このア 50



解する点で有利なものであるが、エチレン重合には活性 が発現するもののプロピレン等のα-オレフィンの重合 活性が著しく低いようであって、さらに改良が望まれ

【0007】有機アルミニウム化合物と水以外の酸素供 給化合物(例えば、ボロキシンやアルキルスズオキシ ド)との反応生成物の提案がなされている(特開平2-256686号、同4-304202号、同4-304 203号および4-304206号各公報)。しかし、 これらの方法で得られるものは、A1-O-A1結合を もつアルモキサンであり、上記と同様の問題を有すると 思われる。

【0008】一方、アルモキサン化合物以外の有機アル ミニウム化合物として、2価のアルコールや2価のアミ ンと有機アルミニウム化合物との反応物の提案がなされ ている (特開平3-62806号公報)。 しかし、この 反応による有機アルミニウム化合物は、メタロセン化合 物と組合せた場合、通常著しく低い重合活性しか得るこ とができないので、メチルアルモキサンの代替化合物と しては不充分であり、一層の改良が望まれる。

【0009】一方、エチレン/オレフィン共重合体をメ チルアルモキサンと遷移金属化合物からなる触媒系で製 造すると、α-オレフィンの含量の増加とともに、分子 量の低下を引きおこして工業的に有用な分子量を有する 共重合体得られなかったり、あるいは、重合温度を下げ て生産性の低い製造条件でしか目的の共重合体が得られ ない等の問題があって、改良が望まれる。

〔発明の概要〕

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は、上記の従来技術に見られた種々の問題点を 解決することである。すなわち本発明は、分子量の高い エチレン/オレフィン共重合体を安価で、脂肪族炭化水 素溶媒に可溶な助触媒成分を用いて、製造する方法を提 供するものである。

[0011]

【課題を解決するための手段】

<要旨>本発明は、上記の問題点を解決するために検討

【0012】すなわち、本発明によるエチレン系共重合 体の製造法は、エチレンと炭素数3~20のモノオレフ ィンとを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合 体を製造する方法であって、該触媒が下記の成分(A) および成分 (B) を組合せたものであること、を特徴と するものである。

成分(A):共役五員環配位子を少なくとも1個有する 周期律表IVB~VIB族遷移金属化合物、

成分(B):ヘキサイソプチルアルモキサン。

【0013】本発明によるもう一つのエチレン系共重合

	_	•
	_	



体の製造法は、エチレンと炭素数3~20のモノオレフ ィンと炭素数4~20のポリエン化合物とを触媒の存在 下に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法で あって、該触媒が下記の成分(A) および成分(B) を 組合せたものであること、を特徴とするものである。

成分 (A): 共役五員環配位子を少くとも1個有する周 期律表IVB~VIB族遷移金属化合物、

成分(B): ヘキサイソプチルアルモキサン。

<効果>本発明の製造法を用いると、高分子量のエチレ ン/オレフィン共重合体を髙価なメチルアルモキサンを 10 用いず、また、工業上の制約となる芳香族炭化水素溶媒 を使用する必要もなく得ることが可能になる。

【0014】本発明では、特定の成分(B)を使用する と得られるエチレン系共重合体の分子量が特に大きくな る。分子量を大きくする効果が特に著しいのは、

式(I) = Q_a(C₅H_{5-a-b}R⁴_b)(C₅H_{5-a-c}

R⁵_c) Me XY

で表わされる化合物を成分(A)として使用する場合で あり、中でもMe=Ti、Zr、Hf、特にMe=Zr である式 (I) の化合物と成分 (A) として用い、成分 20 (B) と組合せて触媒として使用すると、前記本発明の 効果が大きい。

[発明の具体的説明] 本発明によるエチレン系共重合体 の製造法は、下記の成分(A)および成分(B)を組合 せた触媒の存在下に、エチレンと炭素数3~20のモノ オレフィン、あるいはエチレン、炭素数3~20のモノ*

> $Q_a (C_5 H_{5-s-b} R_b^4) (C_5 H_{5-s-c} R_c^5) Me XY$ $S_a (C_5 H_{5-s-d} R_d^6) ZMeXY$

 $(C_5H_{5-a-b}R^4_b)$, $(C_5H_{5-a-c}R$ 5。) および (C₅H₅₋₅₋₄ R ⁶ ₄) は、それぞれ、M e に配位する共役五員環配位子を示す。 Qは、二つの共 役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共 役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Me は、周期律表IVB~VIB族の遷移金属を示す。Xおよび

Yは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の 炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ 基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数 1~20のケイ素含有炭化水素を示す。 Zは、酸素、イ オウ、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~12 のチオアルコキシ基、炭素数1~40のケイ素含有炭化 40 水素基、炭素数1~40の窒素含有炭化水素基または炭 素数1~40のリン含有炭化水素基を示す。R⁴、R⁵ およびR⁶は、それぞれ、炭素数1~20の炭化水素 基、ハロゲン基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素 数1~24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~18の リン含有炭化水素基、炭素数1~18の窒素含有炭化水 素基または炭素数1~18のホウ素含有炭化水素基を示

す。aは、0または1を示す。b、cおよびdは、aが

0のときは0≦b≦5、0≦c≦5、0≦d≦5を、a

特開平8-183813 *オレフィンおよび炭素数4~20のポリエン化合物を共 重合させることからなる。ここで、「成分(A)および

成分(B)を組合せた触媒」とは、本発明の効果を損わ ない限り、成分(A)および成分(B)以外の成分を組 合わせた触媒を包含するものである。

成分(A)

成分 (A) は、共役五員環配位子を少なくとも1個有す る周期律表IVB~VIB族遷移金属化合物である。

【0015】この化合物それ自身は、所謂メタロセン化 合物として公知のものである。ここでいう「共役五員環 配位子」は基本的なシクロペンタジエニル環の他に、シ クロペンタジエニル環を構成員とする縮合環を包含する ものであり、従って、その代表例は、シクロペンタジエ ニル基、インデニル基およびフルオレニル基(およびそ の核置換体)である。

【0016】含有されている遷移金属の原子価を充足さ せるべくこの化合物は各種の置換基を有する。

【0017】本発明では上記の通りに定義される遷移金 属化合物を一般に対象とするが、このような化合物で特 に好ましいのは、下式 (I) および下式 (II) で示され る化合物である。これらは、各化合物間および(また は) 化合物間で、併用することができる。

【0018】この好ましい化合物(I)および(II)の 詳細は、下記の通りである。

[0019]

(I)

(II)

す。〕で表わされる遷移金属化合物である。

【0020】Qは二つの共役五員環配位子間を架橋する 30 結合性基を、Sは共役五員環配位子とZ基を架橋する結 合性基を表し、具体的には、たとえば下記のものがあ る。

(イ) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、フ ェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シク ロヘキシレン基等のC1~C4アルキレン基もしくはシ クロヘキシレン基、またはその側鎖低級アルキルまたは フェニル置換体、(ロ)シリレン基、ジメチルシリレン 基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン 基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリ レン基もしくはオリゴシリレン基またはその側鎖低級ア ルキルまたはフェニル置換体、(ハ)ゲルマニウム、リ ン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素 基、すなわち架橋基として必要なこれら元素の2価の原 子価を除いた炭化水素基、好ましくは低級アルキル基ま たはフェニル基、あるいはヒドロカルビルオキシ基、好 ましくは低級アルコキシ基、具体的には(CH₃)₂G e基、(C₆H₅)₂G_e基、(CH₃) P基、(C₆ H₅) P基、(C₄H₉) N基、(C₆H₅) N基、

(CH₃) B基、(C₄H₉) B基、(C₆H₆) B





基、 (C_6H_6) Al基、 (CH_8O) Al基等、である。好ましくはアルキレン基およびシリレン基である。 aは0または1である。

【0021】上記一般式において、(C₆H₅₋₀ R⁴ b)、(C₆H₅₋₀ R⁶c)および(C₅H₅₋₀ R ⁶d)で表される共役五員環配位子は、それぞれ別個に 定義されているけれども、b、cおよびd、ならびにR ⁴、R⁵およびR⁶の定義そのものは同じであるから (詳細後記)、この三つの共役五員環基は同一でも異な ってもよいことはいうまでもない。

【0022】この共役五員環基の一つの具体例は、b= 0 ($bar{a}$) $bar{a}$ ($bar{a}$) a ($bar{a}$) 基(架橋基QあるいはS以外の置換基のない)である。 この共役五員環基が $b \neq 0$ (あるいは $c \neq 0$ 、 $d \neq 0$) であって置換基を有するものである場合、R⁴(あるい はR⁵、R⁶)の一つの具体例は、炭化水素基(C₁~ C₂o、好ましくはC₁~C₁₂)であるが、この炭化水素 基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合して いても、またこれが複数個存在するときにその2個がそ れぞれのω-端で結合してシクロペンタジエニル基の一 部と共に環を形成していてもよい。後者の代表例は、R (あるいはR⁶、R⁶)が当該シクロペンタジエニル 基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているも の、すなわちこの共役五員環基がインデニル基またはフ ルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五 員環基の代表例は、置換または非置換の、シクロペンタ ジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基であ

【0023】R⁴、R⁶およびR⁶は、それぞれ、上記のC₁~C₂₀、好ましくはC₁~C₁₂の炭化水素基の外に、ハロゲン基(たとえば、フッ素、塩素、臭素)、C_{1~12}のアルコキシ基、C_{1~24}のケイ素含有炭化水素基(たとえば、ケイ素原子を一Si(R)(R')(R")の形で含む炭素数1~24の基)、C_{1~18}のリン含有炭化水素基(たとえば、リン原子を一P(R)(R')の形で含む炭素数1~18の基)、C_{1~18}の窒素含有炭化水素基(たとえば、窒素原子を一N(R)(R')の形で含む炭素数1~18の基)あるいはC_{1~18}のホウ素含有炭化水素基(たとえば、ホウ素原子を一B(R)(R')の形で含む炭素数1~18の基)である。b(あるいはc、d)が2以上であってR⁴(あるいはR⁶、R⁶)が複数個存在するときは、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0024】b、cおよびdは、aが0のときは $0 \le b$ ≤ 5 、 $0 \le c \le 5$ 、 $0 \le d \le 5$ を、aが1のときは $0 \le b \le 4$ 、 $0 \le c \le 4$ 、 $0 \le d \le 4$ を満足する整数である.

【0025】Meは、周期律表IVB~VIB族遷移金属、 好ましくはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムであ る。特にはジルコニウムが好ましい。



【0026】 Zは、酸素 (-O-)、イオウ(-S-)、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のチオアルコキシ基、炭素数1~40、好ましくは1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18のリン含有炭化水素基である。 Zが酸素およびイオウのように二価の基であるときは、その原子価の一

方は前記の通りSによって定義され、他方はXまたはY

10 によって充足される。

【0027】 XおよびYは、各々独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基(具体的には、たとえばジフェニルホスフィン基)、あるいは炭素数1~20、好ましくは1~12のケイ素含有炭化水素基(具体的には、たとえばトリメチルシリル基)である。XとYとは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン基、炭化水素基が好ましい。

【0028】Meがジルコニウムである場合のこの遷移 金属化合物の具体例は、下記の通りである。

【0029】(イ)架橋する結合基を有せず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

(1) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジク ロリド、(2) ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、(3) ビス (ジメチルシクロペ ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク 30 ロリド、(5) ビス (テトラメチルシクロペンタジエニ ル) ジルコニウムジクロリド、(6) ビス (ペンタメチ ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、 (7) ビス (n - プチルシクロペンタジエニル) ジルコ ニウムジクロリド、(8) ビス (インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、(9) ビス (フルオレニル) ジルコニ ウムジクロリド、(10) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、(11) ビ ス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノク ロリド、(12) ビス (シクロペンタジエニル) エチルジ 40 ルコニウムモノクロリド、(13) ビス (シクロペンタジ エニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、(14) ビ ス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(1 5) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェ ニル、(16) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジネオペンチル、(17) ビス (シクロペンタジエニ ル) ジルコニウムジハイドライド、(18) (シクロペン タジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、 (19) (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジル コニウムジクロリド等。

50 【0030】(ロ)アルキレン基で架橋した五員環配位



20

30



子を2個有する遷移金属化合物、例えば

メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロ リド、(2) エチレンピス (インデニル) ジルコニウム ジクロリド、(3) エチレンビス (インデニル) ジルコ ニウムモノハイドライドモノクロリド、(4) エチレン ビス (インデニル) メチルジルコニウムモノクロリド、 (5) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムモノメ トキシモノクロリド、(6) エチレンビス (インデニ ル) ジルコニウムジエトキシド、(7) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、(8) エチレン 10 ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジル コニウムジクロリド、(9) エチレンビス(2-メチル インデニル) ジルコニウムジクロリド、(10) エチレン ビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリ ド、(11) エチレンビス(2、4・ジメチルインデニ ル) ジルコニウムジクロリド、(12) エチレンビス (2 - メチル - 4 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニ ウムジクロリド

(13) エチレンビス (2, 4 - ジメチル - 5, 6, 7 -トリヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド (14) エチレン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニ ル) (3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジ ルコニウムジクロリド、(15) エチレン(2-メチル-4 - tertブチルシクロペンタジエニル) (3' - tertブ チル・5′・メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ ムジクロリド、(16) エチレン (2, 3, 5 - トリメチ ルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメ チルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、 (17) イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

(18) イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウ ムジクロリド、(19) イソプロピリデンビス(2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(20) イソプロピリデン(2,4-ジメチルシクロペンタジエ =ル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(21) イソプロピリデン(2 - メチル - 4 - tertブチルシクロペンタジエニル)

(3' - tertプチル - 5' - メチルシクロペンタジエニ ル) ジルコニウムジクロリド、(22) メチレン (シクロ ペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエ 40 ニル) ジルコニウムジクロリド、(23) メチレン (シク ロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジ エニル) ジルコニウムクロリドヒドリド、(24) メチレ ン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロ ペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(25) メチレ ン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロ ペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、(26) メチ レン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペン タジエニル)ジルコニウムジクロリド、(27) メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタ 50

ジエニル) ジルコニウムジクロリド、(28) イソプロピ リデン (シクロペンタジエニル) (3,4-ジメチルシ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(29) イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2,3, 4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニ ウムジクロリド、(30) イソプロピリデン(シクロペン タジエニル) (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジ クロリド、(31) イソプロピリデン (シクロペンタジエ ニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) イソプロピリデン (2 - メチルシクロペンタジエニ ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) イソプロピリデン(2,5-ジメチルシクロペンタジエ ニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、(34) イソプロピリデン(2,5 ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジ ルコニウムジクロリド、(35) エチレン(シクロペンタ ジエニル) (3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(36) エチレン (シクロペン タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリ ド、(37) エチレン(2,5-ジメチルシクロペンタジ エニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(3 8) エチレン (2, 5 - ジエチルシクロペンタジエニ ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ リド、(40) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニ ル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコ ニウムジクロリド、(41) シクロヘキシリデン (シクロ ペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロ リド、(42) シクロヘキシリデン(2,5-ジメチルシ クロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルジメチル シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等。 【0031】(ハ)シリレン基架橋五員環配位子を有す

10

る遷移金属化合物、例えば

(1) ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウ ムジクロリド、(2) ジメチルシリレンビス(4,5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロ リド、(3) ジメチルシリレンビス(2-メチルインデ ニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレ ンピス (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジ クロリド、(5) ジメチルシリレン(2, 4‐ジメチル シクロペンタジエニル) (3',5'-ジメチルシクロ ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(6) フェ ニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジ クロリド、(7) フェニルメチルシリレンビス(4, 5、6、7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジ クロリド、(8) フェニルメチルシリレンピス(2,4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド (9) フェニルメチルシリレン (2, 4 - ジメチルシク

ロペンタジエニル) (3',5' - ジメチルシクロペン



タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(10) フェニル メチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタ ジエニル) (2', 4', 5' - トリメチルシクロペン タジエニル)ジルコニウムジクロリド、(11) フェニル メチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニ ル) ジルコニウムジクロリド、(12) ジフェニルシリレ ンビス(2,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジ クロリド

(13) ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、(14) ジフェニルシリレンビス (2 - 10 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

(15) テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ジル コニウムジクロリド、(16) テトラメチルジシリレンビ ス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、 (17) テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペン タジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

(18) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジクロリド、(19) ジメチルシリレン (シクロペンタ ジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコ 20 ニウムジクロリド、(20) ジメチルシリレン (シクロペ ンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(21) ジメチルシリレン (シ クロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタ ジエニル) ジルコニウムジクロリド、(22) ジメチルシ リレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペ ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチ ルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(24) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレ 30 ニル) ジルコニウムジクロリド、(25) ジメチルシリレ ン (シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチル フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(26) ジメチ ルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフ ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(27) ジメチル シリレン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオ レニル) ジルコニウムジクロリド、(28) ジメチルシリ レン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フル オレニル) ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシ リレン(2-エチルシクロペンタジエニル)(フルオレ 40 ニル) ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレ ン(2,5-ジエチルシクロペンタジエニル)(フルオ レニル) ジルコニウムジクロリド、(31) ジエチルシリ レン(2-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、 (32) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペン タジエニル) (2, 7 - ジ - t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレン(2 -エチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プ チルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(34) ジ 50

メチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル)

12

(2, 7 - ジ・t - プチルフルオレニル) ジルコニウム ジクロリド、(35) ジメチルシリレン (メチルシクロペ ンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニ ウムジクロリド、(36) ジメチルシリレン (ジメチルシ クロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジ ルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレン(エチ ルシクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニ ル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジメチルシリレン (ジェチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフル オレニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0032】 (ニ) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ 素、リンあるいは窒素を含む炭化水素基で架橋された五 員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

ジメチルゲルマニウムビス (インデニル) ジルコ ニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルマニウム (シク ロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジク ロリド、(3) メチルアルミニウムビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) フェニルアルミニウム ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) フ ェニルホスフィノビス (インデニル) ジルコニウムジク ロリド、(6) エチルボラノビス (インデニル) ジルコ ニウムジクロリド、(7) フェニルアミノビス (インデ ニル) ジルコニウムジクロリド、(8) フェニルアミノ (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウ ムジクロリド、等が例示される。

【0033】 (ホ) 五員環配位子を1個有する遷移金属 化合物、例えば

ペンタメチルシクロペンタジエニル - ビス(フェ ニル) アミノジルコニウムジクロリド、(2) インデニ ル・ビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド、 (3) ペンタメチルシクロペンタジエニル・ビス (トリ メチルシリル) アミノジルコニウムジクロリド、(4) ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニ ウムジクロリド、(5) ジメチルシリレン (テトラメチ ルシクロペンタジエニル) (t - ブチルアミノ) ジルコ ニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレン (テトラメ チルシクロペンタジエニル)フェニルアミノジルコニウ ムジクロリド、(7) ジメチルシリレン (テトラヒドロ インデニル) デシルアミノジルコニウムジクロリド、

(8) ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) (ビス (トリメチルシリル) アミノ) ジルコニウムジク ロリド、(9) ジメチルゲルマン (テトラメチルシクロ ペンタジエニル)フェニルアミノジルコニウムジクロリ ド、等が例示される。

【0034】(へ)また、上記(イ)~(ホ)の化合物 の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等 に置きかえたものも使用可能である。

【0035】さらに、本発明では、遷移金属成分、成分 (A)、として上記(イ)~(へ)に例示したジルコニ



13

ウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタン、ハフ ニウム、ニオブ、モリブデンまたはタングステン等に換 えた化合物も用いることができる。

【0036】これらのうちで好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物およびチタニウム化合物である。さらに好ましいのは、アルキレン基あるいはシリレン基で架橋したチタニウム化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。

<成分(B) >成分(B) は、ヘキサイソブチルアルモ キサンである。ヘキサイソブチルアルモキサンは、例え 10 ば、下記の方法で製造することができる。

(1) ヘキサン溶媒中に硫酸銅五水和物を懸濁させ、 -50℃に冷却した後、水1モルに対し、4/3倍モル のトリイソプチルアルミニウムを滴下した後、ゆっくり 室温に戻す方法、

(2) ヘプタンに希釈したトリイソブチルアルミニウム中に、高速撹拌下、A1に対し3/4モルの水分量に対応する飽和水を含有したトルエンを滴下する方法。

(3) テトライソブチルアルモキサンのヘキサン希釈 液中に、高速撹拌下、A1に対し1/4モルの水分量に 20 対応する飽和水を含有したトルエンを滴下する方法。 <任意成分(C) >本発明によるエチレン系共重合体の 製造法で用いられる触媒は、「成分(A) および成分

(B) を組合せたもの」であって、この「成分(A) および成分(B) を組合せてなる」触媒は、本発明の効果を損わない限りにおいて成分(A) および成分(B) 以外の任意成分(C) を使用することが可能であることは前記したところである。任意成分(C) としては、

(イ) 活性水素含有化合物、例えば、H₂O、メタノール、エタノールおよびブタノール等、(ロ) 電子供与性 30 化合物、例えばエーテル、エステルおよびアミン等、

(ハ) 無機酸エステル、例えばホウ酸エチル、ホウ酸フェニル、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシランおよびジフェニルジメトキシシラン等、(ニ) 有機金属化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプチルアルミニウム、ジエチルアルミニウム、ライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムプロミドおよびプチルリチウム等、を例示することが出来る。また、シロキシ化合物、例えばテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンおよびメチルハイドロジェンポリシロキサン等も使用可能である。

<触媒の形成>本発明による触媒成分(成分(A))は、これと上記の成分(B)ならびに必要により前記のような任意成分(C)とを重合槽内で、あるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に、接触させることによりオレフィン重合用触媒とすることが出来る。

14

【0037】成分(A)と成分(B)からなる触媒を重合で使用する場合の上記成分(A)および成分(B)の使用量は任意であるが、一般的には成分(B)中のアルミニウム原子と成分(A)の遷移金属(Me)の原子比(A1/Me)で0.01~100,000、好ましくは0.1~30,000、さらに好ましくは2~10,000である。接触方法は、任意であって、重合時に各成分を別々に導入して接触させてもよいし、予め接触させて使用してもよい。

<単量体/共重合体>本発明は、エチレンと炭素数3~20のモノオレフィン、またはエチレン、炭素数3~20のモノオレフィンおよび炭素数4~20のポリエン化合物、の共重合体を製造することを目的とするものである。

【0038】(イ) 炭素数3~20のオレフィンとしては、具体的には、炭素数3~20程度の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-プテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル・ペンテン・1、3-メチルブテン・1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-エイコセンおよびスチレン等であり、好ましくは炭素数3~10の α -オレフィン、炭素数5~15程度の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、ノルボルネン、シクロへプテン、シクロオクテン、5-メチル・2-ノルボルネン、5-エチルノルボルネン、テトラヒドロ-4、7-メタノインデン、1、4、5、8-ジメタノ-オクタヒドロナフタレンおよび2-プロビル・1、4、5、8-ジメタノ-オクタヒドロナフタレン等が例示される。

【0039】(ロ) 炭素数 $4 \sim 20$ のジェン化合物としては、炭素数 $4 \sim 20$ 程度の鎖状ジェンおよび炭素数 $6 \sim 15$ 程度の環状ジェン、具体的には、例えばブタジェン、1、3 - ペンタジェン、1、4 - ヘキサジェン、1、5 - ヘキサジェン、4 - メチル - 1、4 - ヘキサジェン、7 - メチル - 1、6 - オクタジェン、1、7 - オクタジェン、1、9 - デカジェン、ノルボルナジェン、5 - エチリデンノルボルネン、5 - ビニルノルボルネン、ジビニルベンゼン等が例示される。本発明では、炭素数 $4 \sim 12$ の鎖状ジェンが好ましい。

【0040】共重合体として好ましいものは、(イ)エ
40 チレンと一種の炭素数3~20のオレフィンの共重合体の中では、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1オクテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1オクテン、エチレン/ノルボルネンおよびエチレン/ジメタノオクタヒドロナフタレン共重合体等、(ロ)エチレンと二種以上の炭素数3~20のオレフィン共重合体の中では、例えば、エチレン/1-プテン/1-デセン、エチレン/プロピレン/ノルボルネン、エチレン/プロピレン/スチレンおよびエチレン/1-ヘキセン/4-メチルペンテン-1共重合体等、(ハ)エチレン、
50 炭素数3~20のオレフィン、ジエンの多元共重合体の

		,	
	•		
	14,		



(9)

中では、例えば、エチレン/プロピレン/エチリデン/ ルボルネン、エチレン/1 - プテン/メチルオクタジエ ン、エチレン/プロピレン/1,5 - ヘキサジエン、エ チレン/ノルボルネン/ノルボルナジエンおよびエチレ ン/スチレン/ジビニルベンゼン共重合体等、が例示さ れる。

【0041】共重合体の各モノマーの組成は、各モノマー成分の合計を100モル%とした場合に、エチレン20~99モル%、炭素数3~20のオレフィン1~80モル%、炭素数4~20のポリエン化合物0~10モル 10%の範囲である。好ましくはエチレン50~99モル%、オレフィン1~50モル%、ジエン0~5モル%の範囲である。

<共重合体の製造>本発明の共重合体の製造法は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、 実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、溶 融重合にも適用される。また、連続重合、回分式重合、 さらには、多相を使用する連続重合にも適用される。

【0042】溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒の単独あるいは混合物が用いられる。

【0043】重合温度は、-78~300℃程度、好ましくは-20~250℃、である。反応系のオレフィン 圧には特に制限がないが、好ましくは常圧~3000Kg/cm²-Gの範囲である。また、重合に際しては公知の 手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入により分子量調節を行なうことができる。

[0044]

【実施例】

実施例-1

成分(A)の製造

ジメチルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドを、J. Orgmet. Chem. (342)21~29 1988及びJ. Orgmet. Chem. (369)359~370 1989に従って合成した。

【0045】具体的には、窒素置換した300ミリリットルフラスコに、ビス(インデニル)ジメチルシラン5.4gをテトラヒドロフラン150ミリリットルに希釈し、-50**C以下に冷却した後、n-*プチルリチウム40(1.6M/L)23.6ミリリットルを30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温まで昇温し、室温下で4時間反応させて反応液Aを合成した。

【0046】窒素置換した500ミリリットルフラスコに、テトラヒドロフラン200ミリリットルを導入しー50℃以下に冷却した後、四塩化ジルコニウム4.38 グラムをゆっくり導入した。次いで反応液Aを全量導入した後、3時間かけてゆっくり室温まで昇温した。室温下で2時間反応させた後、さらに60℃に昇温し2時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、トル50

エン100ミリリットルに溶解し再留去によりジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド粗結晶を3.86グラム得た。

16

【0047】次いで、この粗結晶をジクロロメタン150ミリリットルに溶解し、500ミリリットルオートクレープに導入し、白金-カーボン(0.5重量%白金担持)触媒5グラム導入後、H₂=50Kg/cm²G、50℃の条件下で5時間水添反応を行なった。反応終了後、触媒を濾別した後、溶媒を減圧留去し、トルエンで抽出した後再結晶することにより、目的のジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド1.26グラムを得た。

成分(B)の製造

ヘキサイソブチルアルモキサンを以下の方法に従って合成した。

【0048】具体的には、窒素置換した500ミリリットルのフラスコに、n-ヘキサン100ミリリットル及び硫酸銅5水和物10グラム (H₂Oで0.2モル)を導入し、-50℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン希釈のトリイソブチルアルミニウム (10wt%)を310ミリリットル (0.267モル)を20分かけて-40℃を越えない速度でフィードした。フィード終了後、2時間かけて反応系を室温に昇温し、室温下で1晩反応させた。反応終了後、硫酸銅を濾過で除去した後、高真空下で溶媒及びフリーのトリイソブチルアルミを留去し、目的の粘稠な液体であるヘキサイソブチルアルモキサン32グラムを得た。この化合物1グラム中にはA1原子が、20.2重量%含まれていた。

エチレン/プロピレンの重合

充分に窒素置換した撹拌および温度制御装置のついた内 30 容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレープ に、充分脱水および脱酸素したヘプタン500ミリリッ トル、上記で得た成分(B) ヘキサイソプチルアルミニ ウムのヘキサン希釈液 (0.2グラム/cc) を2.5ミ リリットル(1.0ミリモル)、及び成分(A)のジメ チルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニ ウムジクロリドを0.456ミリグラム(1マイクロモ ル) 導入し、40℃に昇温した。昇温後、エチレン30 Occ/min 、プロピレン300cc/min で一定速度で各 モノマーを1時間導入し、重合を実施した。1時間後の 最終圧力は4. 1kg/cmGであった。フィード終了とと もに、モノマーをパージし、重合スラリーを塩酸エタノ ール500ミリリットル中に抜き出し、水洗を行なった 後、スチームストリッピングで溶媒を留去して得られた ポリマーをアセトン洗浄した後、乾燥させた。その結 果、26.8グラムのエチレンプロピレン共重合体を得 た。得られたポリマーの分子量は重量平均分子量で46 8,000、数平均分子量211,000、エチレン含 量は66.7重量%であった。

0 比較例-1





成分(B)のヘキサイソブチルアルモキサンのかわりに、WITCO社製メチルアルモキサンを58ミリグラム(1ミリモル)用いる以外は、全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

実施例-2、3、4、5

エチレン、プロピレンのフィード速度、並びに重合温度を表-1に示すように変更する以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

実施例-6

エチレン/1 - ヘキセンの共重合

充分にエチレンガスで置換した撹拌および温度制御装置 のついた内容積1.5リットルのステンレス鋼製オート クレープに、充分に脱水および脱酸素したヘプタン50 0ミリリットル、1-ヘキセン30ミリリットル、実施 例-1で合成した触媒成分(B)をアルミニウム換算で 1ミリモル、次いで実施例-1で合成したジメチルシリ レンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジク ロリドを1マイクロモル加えた後昇温し、70℃、7kg 20 /cm² G、2時間重合操作を行なった。重合終了後、3 リットルのエタノール中に重合反応液を投入し、析出し た重合体を濾別し乾燥したところ、21.9グラムのポ リマーを得た。従って触媒活性は、48,000g・ポ リマー/g成分(A)であった。190℃のMIは0. 85g/10分、ポリマーの融点は108.9℃、¹³C - NMRの測定の結果、1 - ヘキセンの含量は4. 1モ ル%であった。

実施例-7

エチレン/1 - ヘキセン/1, 5 - ヘキサジエン共重合301, 5 - ヘキサジエンを10ml使用し、1 - ヘキセン使用量を20mlにする以外は全て実施例-6と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

比較例-2

エチレン/1 - ヘキセン共重合

実施例-6において、ヘキサイソプチルアルモキサンのかわりに、WITCO社製メチルアルモキサンを1mM用いる以外は全て実施例-6と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

実施例-8

WITCO社製へキサイソプチルアルモキサンを1ミリモル用いる以外は全て、実施例-6と同一条件で重合操*

* 作を行なった。結果は表-2に示される通りである。 実施例-9

成分 (A) の合成

ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (tert - プチルアミド) チタニウムジクロリドの合成

充分に窒素置換した300ミリリットルのフラスコに、脱水及び脱気したテトラヒドロフラン (THF) 100ミリリットルを入れ、これに関東化学 (株) 社製 (tert - プチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン2.52グラム (10ミリモル)を溶解した。次いで、これを-50℃以下に冷却した後、これに1.5M濃度にジエチルエーテルで希釈したメチルリチウムを13.4ミリリットル (20ミリモル)を10分かけて導入した。次いで1時間かけて室温まで昇温し、室温下で6時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去した後、THFで数回洗浄し、ジリチウム (tert - プチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン2.16グラムを得た。

【0049】次いで、充分窒素置換した300ミリリッ トルフラスコに、脱水および脱酸素したジエチルエーテ ル100ミリリットルおよび四塩化チタニウム0.38 グラム (2ミリモル) を-50℃以下で混合した。次い で、これに、上記で得たジリチウム(tert - プチルアミ ド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシ ラン2ミリモル(0.53グラム)をテトラヒドフラン 10ミリリットルに希釈したものを、-50℃以下で3 0分かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温ま で昇温し、室温下で1昼夜反応させた。反応終了後、溶 媒を留去した後、トルエン50ミリリットルを加え濾別 により塩化リチウムを除去した。次いでトルエンを蒸溜 し、n-ペンタン30ミリリットルを加えて溶解させた 後、冷蔵庫に一昼夜保管した結果、0.25グラムの黄 色の結晶として目的のジメチルシリレン(テトラメチル シクロペンタジエニル) tert - プチルアミドチタニウム ジクロリドを得た。

エチレン/1 - ヘキセンの重合

上記成分 (A) を 2 マイクロモル用い、重合温度を 9 5 ℃にする以外は全て実施例 - 8 と同一条件で重合操作を 40 行なった。結果は表 - 2 に示される通りである。

[0050]

【表1】





表-1

モノマーフィード 成分(B) 重合 触媒活性「エチレン 分 子 量 温度 (8本リマー/ 含量 重量平均 数平均 エチレン プロピレン g成分 (A) 分子量 分子量 (wt%) HIBAO 300cc/ 実施例-1 30000 合成品 40°C 59, 000 66. 7 468, 000 211, 000 Bin nia 1 aN MAO 比較例-1 ļ 1 ţ 67, 500 45. 0 82, 000 40, 500 1 nM HIBAO 400cc min 200cc min 実施例-2 合成品 ţ 52, 800 38. 9 342, 500 137,000 1 nN 400cc nin 実施例-3 100cc nin ţ ţ 44, 600 17. 5 472, 000 191,000 20000 実施例-4 40000 70°C 61, 000 51.5 182,000 90, 500 nin min 実施例-5 ţ 82, 200 73. 2 260,000 102,000 aia m i n

HIBAO: ヘキサイソプチルアルモキサン MAO:WITCO社製メチルアルモキサン

[0051]

【表2】

表-2									
	成 分 (B)	エチレン	オレフ	ジェン	重合	触媒活性	MI	融点	ヘキセン
			ィン		温度	(8ポリマー/	190 ℃		含 虽
						g成分(A)	(g/103)	(C)	(モルが
実施例-6	HIBAO		1-ヘキセン						
	合成 品 1 mM	7kg/caf6	30ml	-	70℃	48.000	0. 85	108. 9	4, 1
実施例-7			1-4キセン	1, 5-		***			
	+	1 1	20m l	ヘキサジェン 10ml	ţ	44, 000	0. 33	115. 1	-
	MAO		1-4+42						
比較例-2	1 mM	ţ	3 Om 1	_	ţ	88, 000	4. 68	104. 2	4. 6
	HIBAO			_					
実施例-8	WITCO 社製	↓	1	•••	1	52, 800	1. 02	107. 2	4. 3
·	i nk								
	HIBAO								
実施例-9	VITCO 社製	+	↓	_	95℃	35, 000	2. 7	77. 0	9. 6
	2 mM							,	

[0052]

【発明の効果】本発明によるエチレン系共重合体の製造 法によれば、髙分子量のエチレン/オレフィン共重合体 を高価なメチルアルモキサンを用いず、そして、工業上* *の制約となる芳香族炭化水素溶媒を使用する必要もなく 得ることが可能になることは、「発明の概要」の項にお いて前記したところである。

